Exzitonen-Lumineszenz von CdS-Kristallen bei tiefen Temperaturen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
RUDOLF RASS
aus Hof

Berlin 1965

Exzitonen-Lumineszenz von CdS-Kristallen bei tiefen Temperaturen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Rudolf Rass

aus Hof

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. Gutachter : Professor Dr. Ernst Ruska

2. Gutachter : Professor Dr. Hans Lassen

3. Gutachter : Professor Dr. Immanuel Broser

Tag der mündlichen Prüfung : 30. November 1964

Tag der Promotion : 31. Juli 1965

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung — Seite

1.1 Lumineszenz und energetische Struktur der Kristallphosphore 2
1.2 Exzitonen 9
1.3 CdS-Kristalle und ihr Emissionsspektrum 15
1.4 Ziel der Arbeit 19

2. Apparatur und Meßtechnik 22
2.1 Erzeugung tiefer Temperaturen 23
2.2 Aufnahme der Spektren 28
2.3 Auswahl und Halterung der Kristalle 31

3. Messungen
3.1 Das sichtbare Emissionsspektrum bei 4,2°K 33
3.2 Systematik der Linienspektren bei 4,2°K 36
3.21 Die blaue Emission 36
3.22 Vergleich mit dem Absorptions- und Reflexionsspektrum 44
3.3 Einfluß der Störstellen auf die blaue Emission 47
3.31 Eigenstörstellen (erzeugt durch Bestrahlung der Kristalle mit α-Teilchen) 48
3.32 Fremdstörstellen 51
3.4 Einfluß der Temperatur auf die blaue Emission . 52
3.41 Die Emission im Temperaturbereich von 4,2-77,3°K 53
3.42 Die Emission im Temperaturbereich von 77,3-295°K 59
3.5 Die grüne Kantenemission bei 4,2°K 62

4. Diskussion der Meßergebnisse
4.1 Energetische Struktur der CdS-Kristalle 68
4.2 Deutung der blauen Emissionslinien 69
4.21 Freie Exzitonen 69
4.22 Gebundene Exzitonen 74
4.3 Natur der Störstellen 77
4.4 Temperaturabhängigkeit der Exzitonen-Lumineszenz 83
5. Zusammenfassung 89
6. Literaturverzeichnis 91
7. Nachtrag bei Drucklegung 96

1. Einleitung

1.1 Lumineszenz und energetische Struktur der Kristallphosphore

Unter Lumineszenz versteht man nach WAWILOW[1] eine Strahlung, die zusätzlich zur Temperaturstrahlung eines Körpers auftritt, und deren endliche Dauer wesentlich grösser ist als die Periode der Lichtschwingung (rund 10^{-15} s). Lumineszenz kann sowohl an Gasen als auch an Flüssigkeiten und festen Körpern beobachtet werden. An Gasen wird sie schon seit langem eingehend spektroskopisch untersucht. Die erfolgreiche Deutung der Gas-Spektren hat z. B. wesentlich dazu beigetragen, den atomaren Aufbau der Elemente zu klären. Die Lumineszenz fester Körper ist dagegen erst in den letzten Jahrzehnten Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Forschung geworden, obwohl das kalte Leuchten mancher fester Stoffe bereits im Altertum bekannt war. So beschreibt z. B. schon GAIUS SECUNDUS PLINIUS der Ältere [2] (23-79 n. Chr.) in seiner "Naturalis historia" das Leuchten des "Karbunculus" (wahrscheinlich Diamant). Sehr berühmt ist auch der um 1602 zum ersten Mal erwähnte leuchtende "Bologneser Stein"[2].

Die festen Substanzen, die bei geeigneter Anregung lumineszieren, kann man nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften in mehrere Gruppen einteilen. Im Folgenden wird nur die Gruppe der Kristallphosphore betrachtet. Ihre Lumineszenz besteht bei Raumtemperatur vorwiegend aus breiten Banden. Kühlt man die Kristalle jedoch bis auf sehr tiefe Temperaturen ab, so treten in den Spektren auch scharfe Linien auf. Diese Linien sind teilweise ebenso scharf wie die, die man in angeregten Gasen beobachtet. Hier wie dort kann man aus der Deutung der Linienspektren genaue Angaben über die Eigenschaften der lumineszierenden Stoffe gewinnen. Bei den Kristallphosphoren ergeben sich z. B. Rückschlüsse auf die Symmetrieverhältnisse des Kristallgitters, auf Art und Stärke der Bindung der Gitterbausteine oder auf Art und Dichte der Störstellen.

Die zur Deutung der Kristallspektren notwendige allgemeine Theorie der Kristallphosphore ist parallel zu den Experimenten entwickelt worden. Eine einheitliche theoretische Beschreibung aller Kristalleigenschaften ist jedoch zur Zeit noch nicht möglich. Umfassende Darstellungen und Hinweise auf die Orginalarbeiten finden sich in den bekannten Lehrbüchern der Festkörperphysik, z. B. ADIROWITSCH[1], SPENKE[3] und HUND[4].

Den scharfen Energieniveaus der Atome entsprechen in den Kristallen die Energiebänder. Sie werden durch die verbotenen Zonen getrennt, deren Breite als Bandabstand bezeichnet wird. Die Bänder sind quasi-kontinuierlich, d.h., bei N Gitterbausteinen sind die Bänder eigentlich nicht kontinuierlich, sondern in N verschiedene Terme aufgespalten. Jeder Term kann von höchstens zwei Elektronen entgegengesetzter Spinrichtung besetzt werden (PAULI-Prinzip). Die temperaturabhängige Verteilung der Elektronen auf die Terme wird durch die FERMI-Statistik beschrieben. Der energetische Abstand der einzelnen Terme voneinander ist jedoch so gering, daß man die Bänder in guter Näherung als kontinuierlich ansehen kann.

Unsere Darstellung bezieht sich vor allem auf die beiden oberen Bänder, da nur sie an der Entstehung der Lumineszenz beteiligt sind. Sie werden als Leitungsband und als Valenzband (L-Band, bzw. V-Band) bezeichnet. Ihr Abstand beträgt z. B. beim CdS rund 2,5 eV, das entspricht einer Wellenlänge von rund 5000 Å. Die Breite der Bänder und damit auch der Bandabstand ist temperatur- und druckabhängig. Mit sinkender Temperatur geht die Bandbreite zurück, der Bandabstand nimmt also zu.

Wenn ein Band nicht voll mit Elektronen besetzt ist, können sie sich in ihm bewegen. Wirken keine äußeren Kräfte auf sie ein, so streben sie in diesem Bild zur unteren Kante der Bänder, da sie sich dort in dem energetisch niedrigsten, mithin stabilsten Zustand befinden. Im V-Band betrachtet man häufig nicht die Bewegung der Elektronen, sondern das Verhalten der entsprechenden "positiven" Löcher, der sogenannten "Defektelektronen". Sie werden, an-

schaulich gesprochen, von den zur unteren Bandkante wandernden Elektronen zur oberen Bandkante "hinaufgedrängt".

Das Bändermodell zeigt also, welche energetischen Zustände die Elektronen in einem Kristall einnehmen können. Die Abhängigkeit der Zustände von der Kristallstruktur beschreibt man dagegen besser mit der $E(\vec{k})$-Darstellung. (Vergleiche 4.1 .) Hierbei spielen zwei Größen eine wichtige Rolle : der k-Vektor und die "effektive Masse".

Die Bedeutung des k-Vektors erkennt man am besten am Beispiel der freien Elektronen. Wie bei den Lichtwellen wird auch bei den freien Elektronen in ihrer Darstellung als Materiewellen der Betrag des k-Vektors festgelegt durch die Gleichung

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad (1)$$

(λ = Wellenlänge). Der Betrag von $\vec{k}$ entspricht also der Zahl der Wellen pro 2π, daher stammt seine Bezeichnung als Wellenzahlvektor. Seine Richtung ist gleich der Ausbreitungsrichtung der Welle. Diese Eigenschaft führte zu seiner Benennung als Ausbreitungsvektor.

Nach DE BROGLIE ist der Impuls p eines Elektrons mit der Wellenlänge λ der entsprechnden Elektronenwelle durch die Beziehung verknüpft

$$p = \frac{h}{\lambda} \qquad (2)$$

(h = PLANCKsches Wirkungsquantum). Aus (1) und (2) folgt mit $\hbar = h/2\pi$

$$p = \hbar \cdot k \qquad (3)$$

Für die Energie eines Elektrons, das sich im Vakuum mit der konstanten Bahngeschwindigkeit $\vec{u}$ bewegt, und die zugehörige Wellenzahl k ergibt sich mit (3) der wichtige Zusammenhang

$$E(k) = \frac{m \cdot u^2}{2} = \frac{p^2}{2 \cdot m} = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m} k^2 \quad . \qquad (4)$$

Mit

$$E(k) = h\cdot\nu = \hbar\cdot\omega \qquad (5)$$

(ν bezeichnet die Frequenz, $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz) erhält man aus (4) die bekannte Identität der Gruppengeschwindigkeit v^* des Elektronenwellenpaketes mit der Bahngeschwindigkeit u der Elektronen:

$$u = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\partial \omega(k)}{\partial k} = v^*. \qquad (6)$$

Unter der Einwirkung einer äußeren Kraft $\vec{F}$ gilt schließlich zusammen mit (3)

$$m_o \dot{\vec{u}} = \vec{F} = \hbar \dot{\vec{k}} \qquad (7)$$

(m_o = Ruhmasse des Elektrons).

Befindet sich das Elektron dagegen nicht im Vakuum, sondern in einem K r i s t a l l , so können die Gleichungen (1) bis (7) nicht ohne weiteres übernommen werden. Das Elektron unterliegt in einem Kristall dem periodischen Gitterpotential, das in einem realen Kristall zudem lokal gestört ist. Infolge der Schwingungen der Gitterbausteine ist das Potential nicht nur orts- sondern auch zeitabhängig. Die genaue Potentialfunktion ist jedoch im allgemeinen für Kristalle unbekannt. Somit scheidet die Möglichkeit aus, die Funktion $E(\vec{k})$ eines Elektrons im Kristall explizit anzugeben, wie es für ein freies Elektron z. B. durch (4) geschieht. Die Gleichung (6) bleibt dagegen auch für ein Elektron im Kristall gültig , allerdings in der allgemeineren Form

$$\vec{u} = \frac{1}{\hbar} \operatorname{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k}) \ . \qquad (6a)$$

Das gleiche gilt für die rechte Seite von (7):

$$\vec{F} = \hbar\cdot\dot{\vec{k}} \ . \qquad (7a)$$

Das Elektron hat im Kristall eine veränderliche momentane und eine konstante mittlere Geschwindigkeit $\bar{u}$. Es gilt

$$\bar{u} = v^* \,. \qquad (6b)$$

Ausgehend von (7a) faßt man ein Elektron im Kristall als Quasiteilchen mit dem Quasiimpuls $\hbar k$ auf und gibt ihm den Namen "Kristallelektron". Das Kristallelektron wird durch Eigenschaften definiert, die die Wechselwirkung mit dem starren Gitter bereits enthalten. Ein anderes Beispiel eines Quasiteilchens stellt das "Polaron" dar, in dessen Eigenschaften die Wechselwirkung eines freien Elektrons mit dem bewegten Gitter berücksichtigt wird.

Für das Kristallelektron definiert man eine "effektive Masse" m* in der Weise, daß eine (7) entsprechende Beziehung entsteht

$$\frac{1}{m^*}\vec{F} = \dot{\bar{u}} = \frac{1}{m^*}\hbar\dot{k} \,, \qquad (8)$$

mit dem auf Hauptachsen transformierten Tensor

$$\frac{1}{m_i^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} \quad (i = 1,2,3) \,. \qquad (9)$$

Die effektive Masse m* ist also im Prinzip durch die drei Werte m_i^* bestimmt. Während aber der Skalar m_o eine feste innere Eigenschaft des Elektrons ist, hängt der Tensor m* von dem Energiezustand des Kristallelektrons ab. Die effektive Masse kann sogar negative Werte annehmen. Die Vektorgleichung (8) gilt nur für den Fall, daß alle m_i^* gleich sind; anderenfalls ist sie als Komponentengleichung zu schreiben. Man erhält e i n e n Wert für alle drei m_i^*, wenn man E(k) durch eine quadratische Näherungsfunktion ersetzen kann. Kraft und Beschleunigung sind dann im Gegensatz zum allgemeinen Fall gleichgerichtet.

Die Funktion E(k) läßt sich theoretisch mit der Glei-

chung (9) aus der effektiven Masse errechnen. Der experimentellen Bestimmung von m* sind jedoch sehr enge Grenzen gesetzt. So kann man z. B. aus den scharfen Exzitonenniveaus (siehe 4.21) oder mit Hilfe der Zyklotronresonanz m* nur für ganz bestimmte Wellenzahlvektoren ermitteln.

Auf Grund der Periodizität des Kristallgitters genügt es, in der E(k)-Darstellung nur die k-Werte zwischen $-\pi/a$ und $+\pi/a$ zu betrachten. Dieser Bereich entspricht der ersten BRILLOUINschen Zone[3), 4)]. Mit Hilfe dieser Zonen ist es möglich, die Symmetrieeigenschaften des Kristallgitters auf die Funktion E(k) zu übertragen. Man erhält die BRILLOUINschen Zonen eines gegebenen Kristalles, indem man in seinem reziproken Gitter (k-Raum) zu jedem Gittervektor die halbierende Normale konstruiert. Der Mittelpunkt des k-Raumes ($\vec{k} = 0$) und damit der ersten Zone wird mit Γ bezeichnet, die verschiedenen mit diesem Punkt möglichen Symmetrieoperationen mit Γ_i (i = 1,2,3, ...)[5), 6)]. Die Γ_i sind die irreduziblen Koeffizientenmatrizen der Transformationsgleichungen, die die Symmetrieoperationen mathematisch beschreiben. Den Zonen entnimmt man z. B. direkt, an welchen Kristallpunkten k reell oder komplex ist. Eine reelle Wellenzahl bedutet einen erlaubten Energiezustand, eine komplexe Wellenzahl einen verbotenen.

Die bisherige Darstellung bezog sich fast ausschließlich auf i d e a l e Kristalle. In der Natur gibt es aber nur R e a l k r i s t a l l e. Sie unterscheiden sich von den Idealkristallen durch ihre äußeren Grenzflächen, ihre durch Versetzungen entstehenden inneren Grenzflächen und ihre sonstigen Störstellen. Alle Störstellen verursachen eine Verzerrung des Gitterpotentials. Im Bändermodell führt das zu lokalisierten Elektronenzuständen in der verbotenen Zone. S t ö r s t e l l e n entstehen vor allem durch Fremdatome auf Gitter- oder Zwischengitterplätzen, durch fehlende Gitterbausteine und durch Gitterbausteine auf Zwischengitterplätzen. Von den Fremdatomen, die zum Einbau in das Gitter zur Verfügung stehen, sind die besonders geeignet, deren Durchmesser dem der Gitterbausteine ähnlich ist. Man findet sie im Periodischen System meistens in den Spalten rechts

und links neben den Gitterbausteinen. Die durch die Umladung neutral ↔ positiv [7] charakterisierten Störstellen geben leicht Elektronen an das L-Band ab, man nennt sie daher Donatoren. Als Akzeptoren bezeichnet man dagegen die durch die Umladung neutral ↔ negativ gekennzeichneten Störstellen, die leicht Elektronen aus dem V-Band aufnehmen. Die Terme der Donatoren befinden sich vorwiegend dicht unterhalb des L-Bandes, die Terme der Akzeptoren dicht oberhalb des V-Bandes. Da die ionisierten Störstellen Elektronen, bzw. Löcher binden können, nennt man sie auch Haftstellen. Die Einteilung der Störstellen in Aktivatoren und Koaktivatoren deutet schließlich noch auf ihre wichtige Rolle für die Lumineszenz hin.

Neben den Störstellen verursachen die thermischen Schwingungen der Gitterbausteine um ihre Ruhelage ebenfalls eine Veränderung der idealen Gitterstruktur. Die Schwingungen sind durch die starken Kräfte gekoppelt, die die Bausteine in der jeweiligen Gitterform zusammenhalten. Die Schwingungsquanten werden Phononen genannt; sie unterliegen der BOSE-Statistik. Je nachdem, ob die Schwingungen elektrische Dipole erzeugen, also optisch aktiv sind, oder nicht, unterscheidet man optische und akustische Phononen. Der Wellenzahlvektor des Phonons und der Polarisationsvektor können parallel und senkrecht zueinander liegen. Im ersten Fall spricht man von einem longitudinalen Phonon, im zweiten Fall von einem transversalen. Phononen, Photonen und Elektronen treten in Kristallen in Wechselwirkung, wenn dabei Energie und (Quasi-)Impuls erhalten bleiben.

Die Deutung der Lumineszenz im Rahmen des Bändermodells [1),3),4)] wurde vor allem durch grundlegende Arbeiten von RIEHL, SCHÖN und KLASENS eingeleitet. Kurz zusammengefaßt führt man heute die Emission im allgemeinen auf die Vereinigung eines freien und eines gebundenen Ladungsträgers zurück ("frei" heißt : im Band; "gebunden" : in einer Haftstelle). Das Elektron geht bei dieser Rekombination von einem höheren Energiezustand in einen niedrigeren über, die Energiedifferenz wird als Photon abgegeben.

Im Fall der Absorption wird das Elektron dagegen

durch die Aufnahme eines Photons in einen höheren Energiezustand "gehoben", z. B. aus dem V-Band ins L-Band (Grundgitterabsorption). Im V-Band entsteht dadurch ein Loch. Der k-Vektor des Elektrons verändert sich in einer gegenüber seiner Lebensdauer im L-Band (rund 10^{-8} s) sehr kurzen Zeit. Anschaulich bedeutet das : Elektron und Loch bewegen sich in verschiedener Richtung mit verschiedener Geschwindigkeit. Daher ist eine direkte Rekombination sehr unwahrscheinlich. Vernachlässigt man den k-Vektor des Photons, der um mehrere Größenordnungen kleiner ist als der der Elektronen, so folgt hieraus die k-Auswahlregel : Optische Übergänge der Elektronen sind nur erlaubt, wenn dabei ihr k-Vektor erhalten bleibt.

An Stelle der unwahrscheinlichen direkten Rekombination ist eine solche über eine Störstelle dagegen ohne weiteres möglich . Mit der Störstelle als drittem Partner kann die k-Auswahlregel immer eingehalten werden. Ein nichtleuchtender Kristall läßt sich demnach durch den Einbau geeigneter Störstellen aktivieren.

Die Lumineszenz ist auf verschiedene Weisen anzuregen, z. B. mittels Photonen, Elektronen oder α-Teilchen. In der vorliegenden Arbeit wird nur die Fotolumineszenz untersucht.

Die bisher erwähnten optischen Übergänge führen stets zu Banden. Zur Erklärung der scharfen Linien, die bei tiefen Temperaturen auftreten, muß man die E x z i t o n e n zu Hilfe nehmen. Innere Übergänge, wie sie z. B. bei den Seltenen Erden vorkommen, gehören nicht zum Thema dieser Arbeit.

1.2 Exzitonen

Mit dem Wort "Exziton" verbindet man heute verschiedene Vorstellungen. Auch wenn man die "Röntgenexzitonen" und die Exzitonen in organischen Farbstoffen ausklammert, ergibt sich noch kein einheitliches Bild. Für die Exzitonen in Kristallphosphoren sei auf vier neuere Übersichtsartikel hingewiesen, in denen Theorie und Experimente erörtert und

beschrieben werden : HAKEN (1958)[8), 9)], MUTO et al. (1959)[10)], NIKITINE (1962)[11)] und KNOX (1963)[12)]. Die Exzitonenlumineszenz (man spricht auch von "Exzitonen-Emission") der anisotropen, einachsigen Kristalle wurde von NIKITINE nur kurz erwähnt, da die Untersuchungen noch andauerten. Die vorliegende Arbeit gehört zu diesem Gebiet.

Unter einem "Exziton" versteht man allgemein einen nichtleitenden angeregten Elektronenzustand in einem idealen Isolator. Anschaulich stellt man sich ein Elektron-Loch-Paar vor, das durch COULOMB-Kräfte zusammengehalten wird. Elektron und Loch umkreisen ihren gemeinsamen Schwerpunkt. Das Exziton ist somit in vieler Hinsicht dem Wasserstoffatom oder, noch genauer, dem Positronium ähnlich. Das angeregte Exziton kann in der Absorption und Emission der Kristalle meistens an seinem wasserstoffähnlichen Spektrum erkannt werden. Als neutrales "Teilchen" trägt das Exziton primär nicht zur Fotoleitung bei. Es hat eine bestimmte, allerdings sehr kurze Lebensdauer ($\lesssim 10^{-8}$ s). In dieser Zeit diffundiert es durch das Kristallgitter, in manchen Fällen bleibt es jedoch auch lokalisiert. Exzitonen können mit Phononen in Wechselwirkung treten und an Störstellen gestreut werden. Für die Wechselwirkung gilt wieder der Erhaltungssatz der Energie und des k-Vektors. Da der k-Vektor der Photonen und der Exzitonen sehr klein ist, muß das gleiche auch für die an der Wechselwirkung beteiligten Phononen gelten.

Als effektive Masse eines Exzitons mit großem Radius nimmt man die Summe der effektiven Massen von Elektron und Loch. Die Vektoren der Eigendrehimpulse von Elektron und Loch können parallel oder antiparallel gerichtet sein. Man spricht dann von Ortho-, bzw. Paraexzitonen. Die Summe der Eigendrehimpulse beträgt hiernach $1\cdot\hbar$ oder $0\cdot\hbar$, die Exzitonen unterliegen demnach genau wie die Photonen und die Phononen der BOSE-Statistik. Der Abstand Elektron-Loch beträgt einige zehn, gelegentlich sogar hundert Gitterabstände. Ähnlich wie bei den Phononen unterscheidet man auch bei den Exzitonen eine longitudinale und eine transversale Form.[11)]

AGRANOVIC und GINZBURG[13)] verwenden in ihrer Theorie der Kristalloptik die Bezeichnungen "mechanisches" und "reales" Exziton (Lichtexziton, Polariton). Das reale Exzi-

ton entspricht der strengen theoretischen Behandlung unter Berücksichtigung der gesamten elektromagnetischen Wechselwirkung. Beim mechanischen Exziton wird dagegen das langwellige elektromagnetische Feld außer acht gelassen.

Exzitonen entstehen, wenn ein Elektron aus dem V-Band nach der Absorption eines genügend energiereichen Photons nicht in das L-Band gelangt, sondern mit seinem Loch verbunden bleibt. Sie können sich aber auch aus "freien" Elektronen und Löchern bilden. Die Exzitonenvernichtung geschieht entweder durch Dissoziation in freie Elektronen und Löcher oder durch deren Rekombination unter Abgabe eines Photons. Nach einer Theorie von HOPFIELD[14] und ähnlichen Überlegungen von PEKAR[15] sind Exziton und Photon solange durch ständigen Energie- und Impulsaustausch verbunden, bis diese "Resonanz" durch eine geeignete Störstelle unterbrochen wird.

MOTT und GURNEY[16] haben gezeigt, daß auch an bestimmten Störstellen eingefangene Elektronen oder Löcher ein wasserstoffähnliches Spektrum haben können. Ein solches Spektrum ist also kein eindeutiger Beweis für Exzitonen.

Im Bändermodell gehören zu den Exzitonen eigene Bänder, der Anschaulichkeit halber faßt man die Exzitonen- und die Elektronenbänder jedoch gelegentlich in einer Darstellung zusammen. Die optischen Übergänge zwischen den Exzitonenbändern unterliegen (ohne Phononenbeteiligung) der Auswahlregel[8), 16)]

$$\Delta \vec{k} = 0 \ , \quad \vec{k} = 0 \ . \qquad (10)$$

Die Exzitonenlinien, die diesen Übergängen entsprechen, sind also scharf, wenn man außerdem noch bei sehr tiefen Temperaturen mißt, so daß die Gitterschwingungen kaum mehr zu einer Verbreiterung der Linien beitragen.

Das Bild des Exzitons, das in unserer Darstellung in einer vereinfachten, anschaulichen Weise wiedergegeben wurde, ist in den letzten dreißig Jahren entstanden. Im Zusammenhang mit den bekannten Absorptionsmessungen von POHL, HILSCH und Mitarbeitern an den Alkalihalogeniden wurde 1931 von FRENKEL[17] das "Exziton" eingeführt. Fast zwanzig Jahre

lang wurde das Exziton ausschließlich theoretisch untersucht. Es gelang nicht, neben den nicht ganz befriedigenden Messungen an den Alkalihalogeniden andere, die Theorie klar stützende Experimente durchzuführen. Erst im Jahre 1950 und bald darauf erbrachten Untersuchungen, die HAYASHI/KATZUKI[18], GROSS/Mitarbeiter[19] und NIKITINE/Mitarbeiter[11] fast gleichzeitig am Cu_2O vornahmen, den eindeutigen experimentellen Nachweis des Exzitons. Während die ersten Veröffentlichungen vorwiegend die Absorptionsspektren behandelten, erschienen anschließend auch Arbeiten über die Exzitonenlumineszenz. Die Experimente beschränkten sich nicht auf Cu_2O. Exzitonen sind heute in vielen Kristallen nachgewiesen[11].

In der Exzitonen-T h e o r i e unterscheidet man grundsätzlich lokalisierte und nicht-lokalisierte Exzitonen. Im ersten Fall ist der Abstand Elektron-Loch (Exzitonenradius) gering, die Bindung stark; im zweiten Fall ist der Abstand groß und die Bindung schwach. Lokalisierte Exzitonen treten in den Alkalihalogeniden auf. Sie waren, wie schon gesagt, der Anlaß für FRENKEL's Überlegungen. Er betrachtete das Exziton als Vielteilchenproblem. WANNIER[20] hingegen sah das nichtlokalisierte Exziton als Zweiteilchensystem an und berechnete seine Energiezustände mit Hilfe der effektiven Massen. MOTT[11), 21] berücksichtigte noch die optische Dielektrizitätskonstante ε_∞. Er erhielt damit die folgende SCHRÖDINGER-Gleichung des Exzitons :

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu_{Ex}}\nabla^2 + \frac{e^2}{\varepsilon_\infty r}\right)\psi = E_{Ex}\psi \quad . \qquad (11)$$

Die diskreten Energiezustände ergeben sich aus (11) zu

$$E_{Ex} = E_{LV} - \frac{e^4 \mu_{Ex}}{2\hbar^2 \varepsilon_\infty^2}\,\frac{1}{n^2} \quad . \qquad (12)$$

Hierbei ist E_{LV} die Energie eines Elektrons am unteren Rand des L-Bandes ($\triangleq$Bandabstand), n eine Quantenzahl, r der Radius und μ_{Ex} die reduzierte effektive Masse des Exzitons,

entsprechend der Beziehung :

$$\frac{1}{\mu_{Ex}} = \frac{1}{m_E^*} + \frac{1}{m_L^*} \quad . \qquad (13)$$

Die Gleichung (12) zeigt deutlich die wasserstoffähnliche Struktur der Exzitonenspektren.

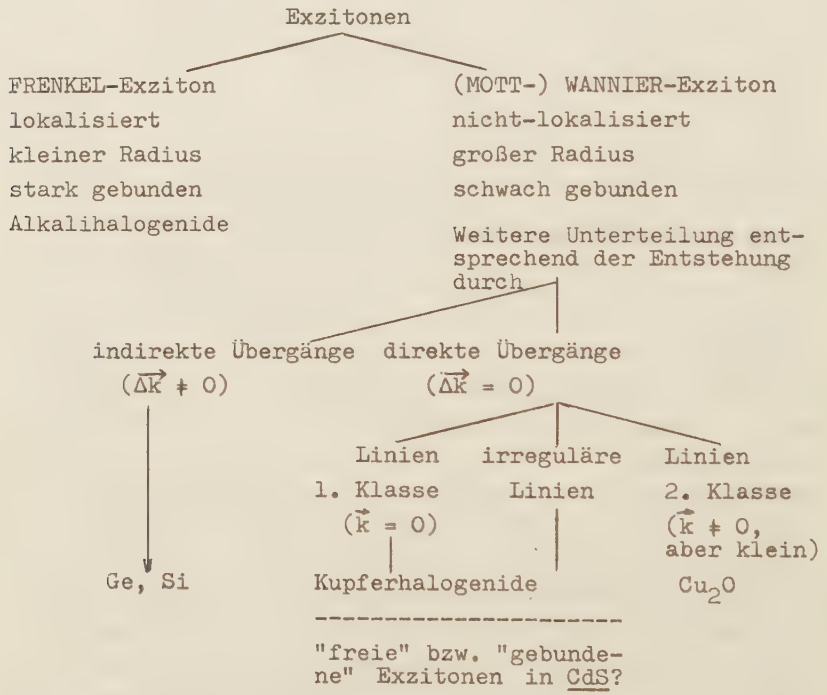
NIKITINE, ELLIOTT und andere [11] haben die Theorie der nicht-lokalisierten Exzitonen weiterentwickelt. Sie unterscheiden direkte und indirekte (mit Phononen) Übergänge. Erstere werden wiederum in Übergänge 1. und 2. Klasse unterteilt. Strukturempfindliche, irreguläre Linien bilden eine dritte Gruppe. Die Übereinstimmung mit den Experimenten ist vor allem für die im Cu_2O beobachteten Exzitonen der 2. Klasse ausgezeichnet.

Die bisher erwähnten Theorien bezogen sich in erster Linie auf isotrope Kristalle. Für anisotrope, einachsige Kristalle, zu denen z. B. CdS gehört, lag zu der Zeit, in der die vorliegende Arbeit begonnen wurde, noch keine ausgearbeitete Theorie vor. DRESSELHAUS, NIKITINE und andere[11] versuchten, die Anisotropie der Kristalle über die richtungsabhängige effektive Masse und Dielektrizitätskonstante zu berücksichtigen. Die Ergebnisse waren jedoch noch nicht befriedigend. Diese Tatsache war unter anderem der Anlaß für unsere Messungen. Zur gleichen Zeit haben sich auch HOPFIELD[22), 23)] theoretisch und THOMAS[24)] experimentell gemeinsam mit diesem Problem beschäftigt. HOPFIELD wandte auf eine von DRESSELHAUS[24)] gegebene Schrödinger-Gleichung des Exzitons in anisotropen Kristallen gruppentheoretische Methoden an, um die Kristallstruktur zu erfassen. Er verwertete gleichzeitig die Ergebnisse vor allem magneto-optischer Absorptionsmessungen sehr geschickt, so daß sich eine weitgehende Übereinstimmung von Theorie und Experiment ergab. In ähnlicher Weise haben WHEELER und DIMMOCK[25)] 1962 das Exzitonenspektrum von CdSe-Kristallen untersucht und gedeutet.

Das Emissionsspektrum der CdS-Kristalle besteht

meistens (in dem hier interessierenden Spektralbereich) aus mehr Linien als das Absorptionsspektrum, es kann zudem von Kristall zu Kristall sehr verschieden sein. Daher ist die Deutung der linienhaften Emission noch nicht so weit fortgeschritten wie die der Absorption. THOMAS/HOPFIELD (1959)[26], (1962)[27] schlagen vor, die Emissionslinien "freien" und "gebundenen" Exzitonen zuzuordnen. Wir haben diese Vorstellung aufgegriffen und durch eigene Messungen geprüft und erweitert.

In der Tabelle 1 wird nochmals eine gedrängte Übersicht gegeben zur "Einteilung" der Exzitonen.



Tab.1 Vergleichende Übersicht der "verschiedenen" Exzitonen

1.3 CdS-Kristalle und ihr Emissionsspektrum

Kadmiumsulfid ist als Mineral unter dem Namen "Greenockit" bekannt [28]. Benannt ist es nach Lord GREENOCK, der es 1840 bei Bishopton/England gefunden hat. Von den beiden Elementen, aus denen die Verbindung CdS besteht, wurde das eine, der Schwefel, schon im Altertum benutzt. Das andere Element, Kadmium, entdeckte man erst 1818 (STROMEYER)[29] bei der Analyse eines verunreinigten Galmeipulvers. Die vom griechischen "kadmos", später "kadmeia" stammende lateinische Bezeichnung "cadmia" für "Galmei" gab dem neuen Element seinen Namen.

Die Züchtung von CdS-Kristallen wurde mit wechselndem Erfolg von STROMEYER[29], SCHÜLER (1853)[30] und anderen durchgeführt. LORENZ (1891)[31] erhielt gute Kristalle, indem er H_2S über Cd-Dampf leitete. FRERICHS (1946)[32] verhalf dem Verfahren zum Durchbruch. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kristalle wurden nach einer von BROSER-WARMINSKY[33] abgewandelten Methode hergestellt : Ein Strom von H_2S und H_2 wird unter Normaldruck über CdS-Pulver geleitet, das durch Erhitzung auf 900-1200°C sublimiert. In den kälteren Zonen des Ofens wachsen gelblich-braune Kristalle mit hexagonaler (Wurtzit -) Struktur (α-CdS). Die c-Achse liegt bei den Kristallplättchen in der Fläche. CdS kann auch in der kubischen (Zinkblende-) Form kristallisieren. Man nennt es dann ß-CdS oder, als Mineral, Hawleyit. ß-CdS wandelt sich oberhalb von 900°C in α-CdS um, kann also nicht in der angegebenen Weise gezüchtet werden.

Das Gitter des α-CdS baut sich aus zwei in Richtung der c-Achse um rund 3/8 c verschobenen Gittern auf, die von den Cd- und S-Ionen in hexagonal-dichtester Kugelpakkung gebildet werden. SCHOENFLIES bezeichnet diese Raumgruppe mit C_{6v}^4 . Die kristallografischen Gitterkonstanten betragen : a = 4,136 Å , c = 6,713 Å . Jedes Ion der einen Art ist von vier Ionen der anderen Art umgeben, die sich in den Ecken eines regulären Tetraeders befinden. Der Bindungscharakter der Cd- und S-Ionen ist semipolar .

Die hexagonalen CdS-Kristalle sind doppelbre-

chend . Die c-Achse bildet die optische Achse. Die zur c-Achse senkrechte a-Ebene wird durch die drei a-Achsen gleichmäßig geteilt. Bestrahlt man einen Kristall mit Licht, dessen elektrischer Vektor $\vec{E}$ senkrecht zur c-Achse schwingt, so erhält man den ordentlichen Strahl, für $E \parallel c$ dagegen den außerordentlichen Strahl. Die Absorption ist in den beiden Fällen, wie bei allen einachsigen Kristallen, verschieden. Der Dichroismus ist jedoch mit bloßem Auge nicht zu erkennen.

CdS-Kristalle haben noch eine Reihe anderer Eigenschaften, durch die sie sowohl für die Forschung als auch für die Technik von Bedeutung sind. Einzelheiten findet man z. B. bei GMELIN[28] und bei LAMBE/KLICK[34].

Das Emissionsspektrum von Kadmiumsulfid erstreckt sich von der langwelligen Kante der Grundgitterabsorption bis ins Ultrarot hinein. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch nur die Emission in der Nähe der Kante untersucht, da nur hier bei tiefen Temperaturen scharfe Linien auftreten (deren Deutung das Ziel dieser Arbeit ist).

Die wahrscheinlich erste Veröffentlichung über das Emissionsspektrum von CdS-Kristallen stammt von POCHETTINO (1912)[35]. Er berichtet von einer mit $E \parallel c$ polarisierten blaugrünen und einer mit $E \perp c$ polarisierten hellblauen Kathodolumineszenz ($T = 300^{\circ}K$). Genauere spektroskopische Angaben werden nicht gemacht. In den folgenden Jahrzehnten wurde bei Raumtemperatur zunächst nur die rote Lumineszenz ($\lambda > 6000$ Å) beobachtet und erforscht. Die verschiedenen Banden ordnet man heute verschiedenen Fremdstörstellen zu, z. B. Ag, Cu und Mn [34].

FASSBENDER (1947)[36] beschreibt zum ersten Mal für $T = 300^{\circ}K$ neben der roten noch eine grüne Fotolumineszenz (FL). Im gleichen Spektral- und Temperaturbereich fanden in den darauf folgenden Jahren auch KLICK[37], WENDEL[38], FURLONG/RAVILIOUS[39], VUYLSTEKE/SIHVONEN[40], SIHVONEN/BOYD/WOELKE[41], KODA/KAMIYAMA[42] und REYNOLDS[43] eine grüne FL.

Die grüne Lumineszenz läßt sich bei Raumtemperatur außerdem noch durch ein elektrisches Feld anregen. Angaben

über die spektrale Verteilung dieser Elektrolumineszenz (EL) finden sich bei DIEMER (1954)[44], SMITH[45], YAMASHITA et al.[46] und KOMIYA et al. [47]. MARUYAMA[48] entdeckte bei der Elektrolyse an dem als Anode verwendeten CdS-Kristall gleichfalls eine grüngelbe Lumineszenz.

In der Kathodolumineszenz (KL) sind die grünen Banden (T = 300°K) wegen der intensiven Anregung besonders gut zu beobachten. Das Spektrum beschreiben BLEIL/SNYDER/SIHVONEN (1958)[49], BLEIL/SNYDER[50], GANS[51] und BOMBRE/GANS[52].

Die Tabelle 30 gibt eine Übersicht über die spektrale Lage aller bisher beschriebenen Banden. Eine einheitliche Deutung dieser grünen Lumineszenz liegt noch nicht vor.

Viel bekannter als die grüne Lumineszenz bei Raumtemperatur ist eine davon verschiedene, aber ebenfalls grüne Lumineszenz, die nur bei tiefen Temperaturen auftritt: die "Kantenemission". Sie wurde von KRÖGER (1940)[53] entdeckt und ist seitdem immer wieder untersucht worden. Auch für sie fehlt eine alle Zweifel beseitigende Erklärung.

Neben dieser grünen Kantenemission fand KRÖGER noch eine blaue Emission (85°K), die bei seinen Kristallen aus vier Banden bestand. Andere Autoren (siehe unten) haben blaue Linien beobachtet. Bei 4,2°K gliedert sich die blaue Emission immer in zahlreiche scharfe Linien, deren Zahl und spektrale Lage jedoch von Kristall zu Kristall verschieden sein kann.

Angaben über die Lage der Banden und Linien der grünen und/oder blauen Lumineszenz bei tiefen Temperaturen machen: (FL; Veröffentlichungen, die nur die Kantenemission behandeln, werden hier nicht erwähnt.): KLICK (1951)[37], [54], FURLONG (1954)[55], FURLONG/RAVILIOUS (1955)[39], GRILLOT/Mitarbeiter (1956-1963)[56], GROSS/YAKOBSON (1956)[57], DIEMER/van GURP/MEYER (1957)[58], EREMENKO (1958)[59], KODA/KAMIYAMA (1959)[42], THOMAS/HOPFIELD (1959)[26], (1962)[27], PEDROTTI/REYNOLDS (1960)[43], [60], [61], BROSER/Mitarbeiter (1960)[62], (1961)[63], GROSS/SOBOLEV (1961)[64], FRIEDRICH (1961)[65] und LITTON/REYNOLDS (1962)[66].

Als Elektrolumineszenz ist bisher bei tiefen Temperaturen nur die grüne Emission beobachtet worden. Zwei Banden,

die auf der kurzwelligen Seite manchmal zusätzlich zu den FL-Banden auftreten, gehören zwar ihrer spektralen Lage nach bereits zur blauen Emission, ihrer (Banden-) Form nach gehören sie jedoch eindeutig zur grünen Emission. Spektrogramme der EL bei 77,3°K und 4,2°K finden sich bei SMITH (1957)[45], BÖER/HÄNSCH/OBERNIK (1961)[67], GUTSCHE/HÄNSCH/LANGE (1962)[68], (1963)[69], KOMIYA et al. (1962)[47] und LITTON/REYNOLDS (1962)[66].

Die gleiche grüne und blaue Lumineszenz wurde bei Temperaturen von rund 80°K auch durch Anregung mit Elektronenstrahlen erzeugt : COLLINS (1959)[70], BALKANSKI/GANS (1961)[71] und BOMBRE/GANS (1962)[72], (1963)[73].

HALSTED/APPLE/PRENER (1959)[74] konnten im Widerspruch zum STOKESschen Gesetz die grüne Kantenemission sogar mit rotem Licht anregen. Diese "A n t i - S T O K E S - L u m i n e s z e n z" (ASL) ist bei 4,2°K von BROSER/Mitarbeitern[62] ebenfalls beobachtet worden.

Die Angaben zur spektralen Lage aller Banden und Linien, die von den oben zitierten Autoren gemacht werden, haben wir zur Übersicht zusammengefaßt in Tab.15 für 4,2°K, in Tab.22 für 20°K und in Tab.26 für 77,3°K.

Der Einfluß eines elektrischen und magnetischen Feldes auf die Lumineszenz der CdS-Kristalle wurde mehrfach untersucht. In der vorliegenden Arbeit werden nur die Ergebnisse von THOMAS/HOPFIELD[27] zur Diskussion unserer Messungen herangezogen.

Die T e m p e r a t u r a b h ä n g i g k e i t der Emissionslinien und Banden haben zahlreiche Autoren geprüft [39], [43], [45], [47], [60], [61], [75]. Die Veränderung der spektralen Lage und der Intensität der blauen Linien konnte jedoch weder qualitativ noch quantitativ eindeutig geklärt werden.

Zur Deutung der blauen Emission wurden verschiedene Vorschläge gemacht. KRÖGER/MEYER (1954)[76], GRILLOT/BANCIE-GRILLOT (1963)[56] und GROSS (1962)[77] vermuten, daß sie zusammen mit der grünen Emission (oder ähnlich wie diese) als Vernichtungsstrahlung von Exzitonen entsteht. THOMAS/HOPFIELD[26], [27] und BROSER/Mitarbeiter[63] trennen die Entstehung der blauen und der grünen Emission voneinander,

erklären erstere aber gleichfalls mit Hilfe von Exzitonen. THOMAS/HOPFIELD unterscheiden hierbei "freie" und "gebundene" Exzitonen. GROSS[77] erörtert diese Möglichkeit ebenfalls. FURLONG/RAVILIOUS[39] führen die Linien auf die Anregung adsorbierter Gase zurück, während PEDROTTI/REYNOLDS[61] die Vereinigung freier und gebundener Ladungsträger als Ursache der blauen Emission diskutieren.

1.4 Ziel der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird die bei tiefen Temperaturen auftretende blaue linienhafte Emission von CdS-Kristallen untersucht. Bei Beginn der Arbeit im Jahre 1959 lagen zu diesem Thema bereits eine Reihe von Veröffentlichungen vor, wie es im vorhergehenden Kapitel im einzelnen dargelegt worden ist. Die phänomenologische Beschreibung und die Deutung der blauen Linien war jedoch noch unterschiedlich, zum Teil sogar widersprüchlich. Wir hatten uns daher zunächst vorgenommen,

(1) eine Bestandsaufnahme aller bis dahin beschriebenen Linien zu machen,

(2) durch eigene Messungen die Angaben der spektralen Lage dieser Linien zu überprüfen und gegebenenfalls zu ergänzen,

(3) in der so erhaltenen vergleichenden Zusammenstellung aller Linien nach wasserstoffähnlichen Serien zu suchen, um damit entscheiden zu können, ob

(4) Exzitonen oder Störstellen die beobachteten Linien verursachen. Schließlich wollten wir

(5) aus einer erfolgreichen Deutung der Linien Rückschlüsse auf die energetische Struktur der CdS-Kristalle ziehen.

Die Veröffentlichungen, die in den vorangehenden Kapiteln zum Thema "Blaue Emission" zitiert wurden (Zitatnummern 22)-27) und 35)-77)), stellen den Stand der Forschung bis Ende 1963 dar. Aus der Jahresangabe in diesen Zitaten

erkennt man, daß 34 der insgesamt 49 Arbeiten erst seit 1959 erschienen sind, also in der gleichen Zeit, in der wir unsere Experimente durchführten. In diesen Arbeiten wurden einige Fragen beantwortet, die 1959 noch ungeklärt waren; das gilt z. B. für die energetische Struktur der CdS-Kristalle. Wir konnten durch Diskussionen auf Tagungen [78] und durch eine Vorveröffentlichung (1961) [63] ebenfalls einen Beitrag zur Klärung leisten. Infolge dieser fruchtbaren Wechselwirkung wurde das ursprüngliche Ziel der Arbeit weit überschritten. So haben wir die Hypothese "freier" und an Störstellen "gebundener" Exzitonen aufgegriffen, die 1962 von THOMAS/HOPFIELD [27] zum ersten Mal auf CdS angewendet worden ist. Unser Ziel war es dabei,

(6) die Deutung der blauen Linien als "Vernichtungsstrahlung Freier und Gebundener Exzitonen" zu überprüfen,

(7) die noch ungelöste Frage nach der Natur der Störstellen zu untersuchen - insbesondere durch Bestrahlung der Kristalle mit α-Teilchen künstlich Eigenstörstellen zu erzeugen und deren Einfluß auf das Spektrum der blauen Emission gegebenenfalls festzustellen - sowie

(8) die Temperaturabhängigkeit der Linien im Bereich von 4,2°K - 295°K zu messen, da das Verhalten der Freien und Gebundenen Exzitonen bei höheren Temperaturen als 4,2°K noch nicht genau bekannt war.

Die Deutung der grünen Emission (Kantenemission) ist in den letzten Jahren erneut diskutiert worden (siehe 1.3). Hierbei tauchte immer wieder die Frage auf, ob nicht doch Exzitonen an der Entstehung dieser Emission beteiligt seien, im Gegensatz zu der weitverbreiteten Vorstellung, daß die Kantenemission nur durch die Vereinigung freier und gebundener Ladungsträger entsteht. Bei unseren Spektralaufnahmen wird die grüne Emission stets zusammen mit der blauen Emission fotografiert. Wir haben uns daher die zusätzliche Aufgabe gestellt, bei der Auswertung unserer Aufnahmen darauf zu achten, ob wir

(9) bei der Kantenemission neue Ergebnisse gemessen haben, die für oder gegen eine Exzitonenbeteiligung sprechen.

Eine Apparatur zur Verwirklichung dieser Pläne stand nicht zur Verfügung. Die Abkühlung der Kristalle auf 4,2°K und die Durchführung optischer Messungen bei so tiefen Temperaturen stellte im Jahre 1959 noch ein schwieriges Problem dar. Voraussetzung und zum Teil sogar auch Ziel dieser Arbeit war es also

(10) zunächst einen Kryostaten sowie das zum Messen bei tiefen Temperaturen notwendige Zubehör zu entwerfen, bauen zu lassen und zu erproben.

2. Apparatur und Meßtechnik

Die Fig.2 gibt in einer Fotografie einen Überblick über die gesamte Apparatur. Man kann sie in bezug auf ihre Aufgabe in zwei Teile gliedern : Ein Teil dient der Erzeugung tiefer Temperaturen, der andere der Aufnahme der Spektren.

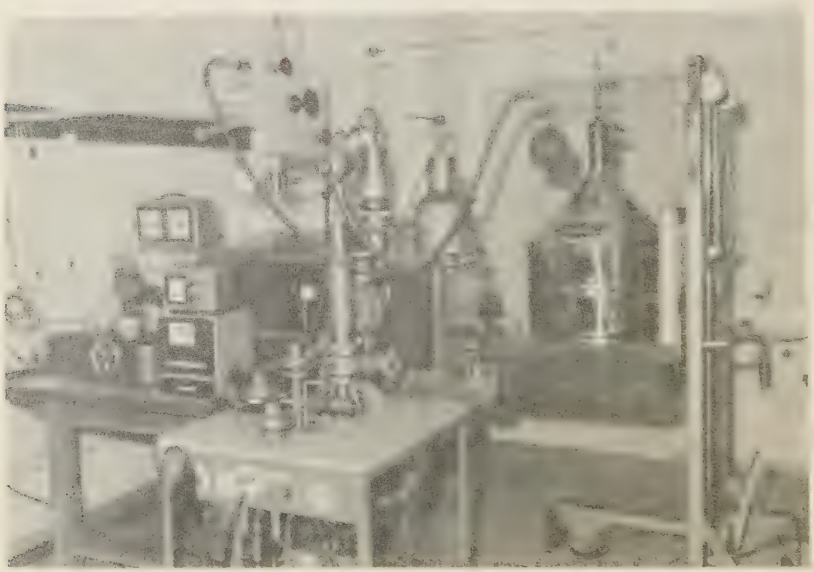


Fig. 2 Fotografie der gesamten Apparatur. Rechts : Hubwagen (30) (die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Fig. 4) mit Heliumkanne (25). Vorne : Pumpstand mit "Kühlturm" (9). In der Mitte auf dem Winkelprofilgestell : Kryostat (26) und Stickstoffkanne (28). Links vorne : Drei Meßgeräte für den Gasometerstand (19), den Flüssigkeitsspiegel im Kryostat (14) und das Vakuum (13). Der Spektrograf (links auf dem Tisch), das Abbildungssystem und die Lampen sind teilweise oder ganz verdeckt.

Um mit der Arbeitsweise bei tiefen Temperaturen vertraut zu werden, haben wir folgende Bücher zu Hilfe genom-

men : PLANK, "Handbuch der Kältetechnik"[79], GORTER, "Progress in Low Temperature Physics"[80], MENDELSSOHN, "Progress in Cryogenics"[81] und SCOTT, "Cryogenic Engineering"[82].

Die Gasverflüssigung erfolgt im Tieftemperaturlabor des FRITZ-HABER-Institutes. Der flüssige Stickstoff wird mit einer Trennsäule (Philips) aus der Luft gewonnen. Das Helium befindet sich in einem geschlossenen Kreislauf : Das Gas wird Hochdruckflaschen entnommen und nach dem MEISSNER-Prinzip verflüssigt (Linde-Verflüssiger). In Vorratskannen gelangt es zum Verbrauchsort. Dort verdampft es bei der Abkühlung des Kryostaten und der Meßprobe . Das He-Gas strömt durch eine Fernleitung in zwei Gasometer, wird gereinigt und schließlich wieder in die Hochdruckflaschen gepreßt.

Für die vorliegende Arbeit wurden in 40 Versuchstagen rund 150 l flüssiges Helium verbraucht.

2.1 Erzeugung tiefer Temperaturen

Soll eine Probe, etwa ein Kristall, auf sehr tiefe Temperaturen abgekühlt werden, so kann man Wärme im allgemeinen durch Wärmeleitung, Wärmeströmung und/oder Wärmestrahlung entziehen. Die stärkste Kühlwirkung wird erreicht, wenn das Kühlmittel den Kristall direkt umspült. Für optische Untersuchungen bedingt das die Verwendung von Glaskryostaten. Wegen der Bruchgefahr und der Fertigungsschwierigkeiten ersetzt man Glas jedoch gern durch Metall, wobei dann Glasfenster eine Beobachtung des Kristalles ermöglichen . Eine erprobte, hochvakuumdichte Glas-Metall-Verbindung für den Temperaturbereich von 1°K bis 400°K war uns bei Beginn der Arbeit nicht bekannt. (Es war zu berücksichtigen, daß der Kühlfinger so schmal wie möglich gemacht werden sollte, um bei Magnet-Messungen einen geringen Abstand der Polschuhe zu erhalten.)

Als Kompromiß zwischen den widersprechenden Forderungen wurde ein versilbertes Glasgefäß zur Aufnahme des flüs-

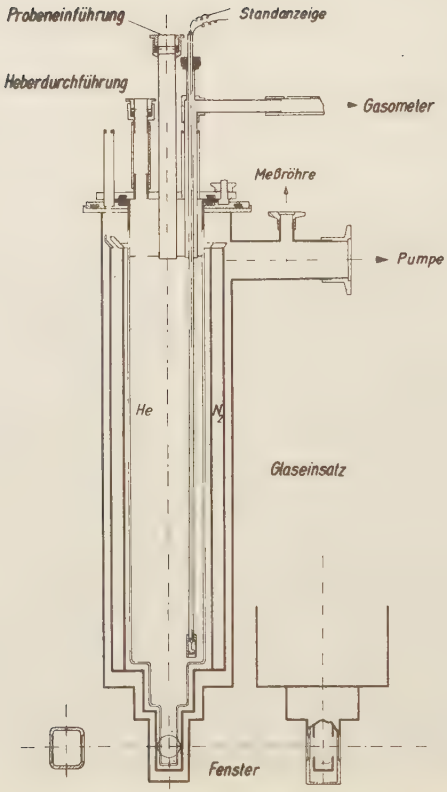


Fig. 3 Schnittzeichnung des Helium-Kryostaten (≈ 1 : 5)

sigen Kühlmittels mit einem Strahlungsschutz- und Vakuummantel aus Metall zu einer Einheit verbunden. Die Fig. 3 vermittelt in einem Schnitt die wichtigsten Einzelheiten. Der Kühlfinger des Glaseinsatzes wurde aus homogenisiertem Ultrasil (Heraeus, Hanau) hergestellt, einem synthetischen Quarzglas höchster Reinheit. Dieses Glas ist lichtdurchlässig von 230 nm bis 2600 nm, frei von Doppelbrechung, sowie schlieren-, blasen- und spannungsfrei. Leider verschlechtert

die hohe Durchlässigkeit des Quarzglases für Heliumatome das Vakuum merklich, so daß der Schaft des Einsatzes aus Duranglas 50 angefertigt werden mußte. Beide Glassorten sind durch eine ungefähr 3 cm lange Übergangsschmelzung verbunden. Die Anfertigung erfolgte in den Medizinisch-Glastechnischen Werkstätten (Berlin 52). Obwohl keine Werte des Ausdehnungskoeffizienten der Gläser für tiefe Temperaturen vorlagen, die Auswahl und Zusammenschmelzung also nach den Erfahrungen bei höheren Temperaturen vorgenommen werden mußte, hat sich die Übergangsschmelzung in über hundert Versuchen ausgezeichnet bewährt. Die im Vergleich zu allen Metallen wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit des Duranglases ermöglichte es, am Kopf des Einsatzes, nur 10 cm von der Flüssigkeitsoberfläche entfernt, einen Metallflansch mit Uhu-Plus anzukleben und damit eine einwandfreie Hochvakuumdichtung zu erreichen.

Der mit flüssigem Stickstoff gefüllte Strahlungsschutzmantel hängt an drei um jeweils 120° versetzten Edelstahlrohren (4 x 0,1 mm). Der Strahlungsschild für den Kühlfinger besteht aus Kupfer, alles andere aus Messing (vernickelt). Am unteren Ende des ebenfalls aus Messing (vernickelt) hergestellten Vakuummantels sind zwei Fenster aus Ultrasil mit Uhu-Plus eingeklebt. Der Messing-Deckel trägt die Durchführung für das Füllrohr und die Edelstahlrohre für die Probeneinführung und das entweichende Heliumgas. Die Durchführung hat in der Mitte eine Gummischlauchkupplung. Diese vermittelt die notwendige Beweglichkeit und dient gleichzeitig als Überdruckventil, wenn durch einen Unfall das flüssige Helium schlagartig verdampfen sollte. Durch das Abgasrohr hindurch führt das Edelstahlrohr (4 · 0,1 mm) der Standanzeige, die neu entwickelt wurde[83]. Ein zweiter, etwas abgeänderter Deckel ermöglicht es, eine Pumpleitung anzuschließen, über die das Heliumgas abgepumpt und damit die Temperatur auf 1,9°K gesenkt werden kann.

Das Heliumgefäß kann ohne Gefahr für die Glas-Metall-Klebung mit rund 700 cm^3 flüssigem Helium gefüllt werden, das Stickstoffgefäß hat ein Volumen von 980 cm^3. Eine Stickstoff-Füllung reicht für mehr als zehn Stunden aus,

eine Helium-Füllung ohne Bestrahlung des Kristalles (siehe 2.2) für 190 min , mit Bestrahlung für 140 min . Das Vakuum beträgt ohne vorheriges Ausheizen und mit geschlossenem Kryostatenventil $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. Berücksichtigt man, daß alle Teile des Kryostaten leicht zugänglich sind, der Kristall ohne Schwierigkeiten auch bei gefülltem Heliumgefäß ausgetauscht werden kann und das Füllvolumen wegen einer Normung der Außenmaße auf 700 cm^3 Helium beschränkt werden mußte, so kann die für Versuche mit einer Füllung zur Verfügung stehende Zeit von 140 min als zufriedenstellend angesehen werden.

Der Kryostat ist in erster Linie dazu bestimmt, Kristalle in ihm auf die Siedetemperatur des jeweils verwendeten Kühlmittels abzukühlen. Es können jedoch auch Zwischenwerte auf einige Grad genau eingestellt werden. Hierzu wird zunächst eine kleine Menge des Kühlmittels eingefüllt. Nach dessen Verdampfung erwärmt sich die Probe wieder. Die Erwärmung kann man gut regulieren, indem man die Probe durch das weit eingeführte Füllrohr hindurch mit dem kalten Dampf des Kühlmittels anbläst. Den Dampf entnimmt man am besten dem Raum über dem Kühlmittel im Vorratsgefäß. Ein geeichter Kohlewiderstand dient als Temperaturfühler.

Für Messungen im Temperaturbereich von 80°K bis 400°K wurde außerdem ein Einsatz verwendet, bei dem die Temperaturen durch Wärmeleitung geregelt werden . (Herr Dr. KLEIN stellte in freundlicherweise zur Verfügung.)

Zur Erzeugung tiefer Temperaturen benötigt man neben einem Kryostaten noch einige andere Hilfsmittel. Die Fig. 4 gibt in einer Skizze eine schematische Übersicht. (Vergleiche auch Fig. 2.) Zur Halterung und genauen Einstellung des Kryostaten (26) wurde eine Verschiebevorrichtung (27) gebaut, die es erlaubt, ihn in drei zueinander senkrechten Richtungen um jeweils 2 cm zu verschieben sowie um seine vertikale Achse zu drehen. Das Vakuum im Vakuummantel des Kryostaten wurde mit einem Ionisationsvakuummeter (13) gemessen und überwacht. Der Druck im He-Gefäß kann wahlweise mit Hilfe eines Zeigermanometers oder eines Membranmanometers (lineare, bzw. logarithmische Teilung der Skala) (15)

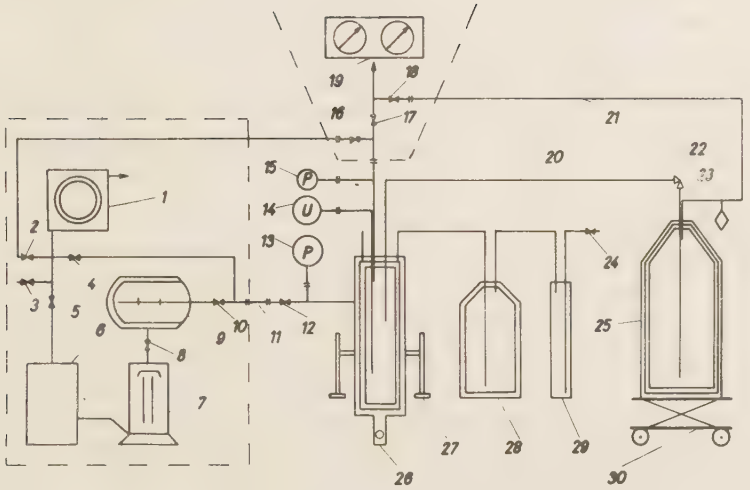


Fig. 4 Schema des Tieftemperaturteiles der Apparatur

bestimmt werden. Der Flüssigkeitsspiegel des Kühlmittels wird als Spannungsabfall eines vertikal verschiebaren Fühlers (Wolframwendel) über ein Netzgerät (14) ermittelt.

Der flüssige Stickstoff befindet sich in einem DEWAR-gefäß (3 l , Isotherm, Karlsruhe), das durch einen speziell angefertigten Deckel luftdicht verschlossen ist.(28). Über ein Reduzierventil (24) und eine Trockenflasche (29) ist das Gefäß an den Preßluftvorrat des Hauses angeschlossen. Ein doppelwandiges evakuiertes Rohr aus Neusilber verbindet das Gefäß außerdem mit dem Stickstoffmantel des Kryostaten. Durch vorsichtiges Öffnen des Reduzierventiles läßt sich der flüssige Stickstoff leicht umfüllen.

Das flüssige Helium wurde in einer 30 l-Kanne (Superior Air Products Co., Newark5, USA) (25) zum Versuchsraum gebracht. Ein doppelwandiges evakuiertes Rohr (20) aus Neusilber (U-förmig, 85 cm lang) mit Eckventil (22) diente zum Umfüllen des Heliums. Der notwendige Überdruck kann sehr

einfach nur durch das Zusammendrücken einer Fußballblase (23) erzeugt werden, die an die Abgasleitung (21) angeschlossen ist. Ein Hubwagen ermöglichte es (30, Almocar, Dachau), die Kanne um bis zu 1,50 m zu heben.

Das abdampfende He-Gas strömt durch eine rund 100 m lange vakuumdichte Rohrleitung (Kupfer, 28 mm Ø), die neu verlegt wurde, vom Versuchsraum zum Tieftemperaturlabor in zwei Gasometer. Der Gasometerstand kann über eine Fernstandanzeige (19) im Versuchsraum abgelesen werden. Die Ventilgruppe (16-18) gewährleistet ein sicheres Arbeiten.

Der Pumpstand zur Erzeugung des Vakuums wurde aus einer Quecksilber-Diffusionspumpe Hg 45 (7), einer zweistufigen Drehschieberpumpe F 6 D (1), einer Kühlfalle (9), verschiedenen Ventilen (3-5, 8, 10, 12), einem Vorvakuumgefäß (6) und den notwendigen Verbindungsteilen (alles Leybold, Köln) selbst zusammengebaut. Der gleiche Pumpstand wurde auch zum Abpumpen des flüssigen Heliums (über das Ventil (2)) verwendet. Ein Wellrohr (11) zwischen Pumpe und Kryostat verhinderte die Übertragung von Erschütterungen.

2.2 Aufnahme der Spektren

Die Lumineszenz der Kristalle wurde mit zwei Quecksilber-Höchstdrucklampen (HBO 200, Osram) angeregt. Filtergläser UG1 oder UG5 (Schott u. Gen., Mainz) nahmen den sichtbaren Teil des Lampenspektrums heraus, so daß im wesentlichen die Liniengruppe 365/366 nm zur Anregung diente. Zur Aufnahme des Absorptions- und Reflexionsspektrums wurde eine Wolframdrahtlampe (200 Watt) als Lichtquelle verwendet. Die Anti-STOKES-Lumineszenz ließ sich mit einer wassergekühlten Xenon-Hochdrucklampe (XBO 301, Osram) und geeigneten Kantenfiltergläsern (z. B. OG 2 , Schott) anregen. Der Einfallswinkel der UV-Strahlung betrug rund 25°, wenn die gleiche Seite bestrahlt und abgebildet wurde. Bei den Reflexionsmessungen war der Einfallswinkel kleiner als 20°.

bei den Absorptions- und einigen Emissionsmessungen befanden sich Lampe, Kristall und Linsen auf einer Achse.

Die Polarisation des emittierten, absorbierten (bzw. durchgelassenen) und reflektierten Lichtes wurde im sichtbaren Spektralbereich mit einem Polarisationsfilter (Folien) bestimmt, im UV-Gebiet mit einem Prisma nach GLAN-THOMPSON.

Die spektrale Zerlegung des zu untersuchenden Lichtes erfolgte mit Hilfe eines 4-Prismen-Quarzspektrografen (110 H, Fuess, Berlin 41). Der erfaßbare Wellenlängenbereich erstreckt sich von 2100 Å bis 8000 Å. Die reziproke lineare Dispersion verändert sich von 1,5 Å/mm bei 2100 Å über 25 Å/mm bei 5000 Å auf 80 Å/mm bei 8000 Å. Die im UV-Bereich hohe Dispersion wird nicht durch die Länge der Kamerabrennweite, sondern durch die Hintereinanderschaltung von vier Prismen, also durch eine Steigerung der Winkeldispersion erreicht. Das Öffnungsverhältnis, oft auch geometrisch-optische Lichtstärke genannt, beträgt bei voller Ausleuchtung des Kollimator-Objektives 1 : 21. Eine Spaltblende bietet die Möglichkeit, die Spalthöhe kontinuierlich von 1 bis 10 mm zu verändern sowie mehrere Spektren ohne Kasettenverschiebung nacheinander oder gleichzeitig aufzunehmen. Die Spaltbreite kann kontinuierlich mit der Genauigkeit von 1 /um verstellt werden.

Zur vollen Ausnutzung der Lichtstärke und der opti-

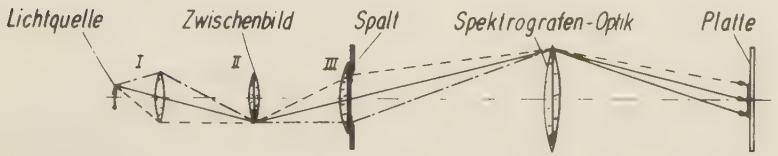


Fig. 5 Schema der Lichtführung

schen Auflösung ist eine optimale Lichtführung vor dem Spalt notwendig. Dabei ist zu beachten, ob eine Lichtemission, deren Intensität ortsabhängig ist, zu einer homogen oder inhomogen geschwärzten Linie auf der Spektralplatte führen soll. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich die Abbildung des Kristalles über eine Zwischenabbildung auf den Kollimator (nach KÖHLER) verwandt, die homogene Linien ergibt (Fig. 5). Mit Hilfe der Zwischenabbildung kann der Kristall einfach und genau justiert werden. Die Linse I ist zur Erleichterung farbkorrigiert, ihre Stellung muß also nicht mit der Wellenlänge des untersuchten Lichtes verändert werden. Um die Helligkeit der meist schwachen Emission der Kristalle zu steigern, wurde ein Hohlspiegel hinter dem Kristall so angebracht, daß dieser sich in dessen Krümmungsmittelpunkt befand. Die daraus folgende Abbildung des Kristalles in sich selbst ergibt im Durchlässigkeitsbereich des Kristalles eine Intensitätssteigerung des in den Spektrografen gelangenden Lichtes um rund 75 %.

Einen weiteren Vorteil erlangt man durch die Verwendung von Stufenfiltern, die das einfallende Licht in einem bekannten Verhältnis schwächen. Sie können so dicht an den Spalt herangebracht werden, daß sie mit diesem zusammen scharf abgebildet werden. Wir haben meistens ein 6-Stufen-Filter benutzt mit der Durchlässigkeitsabfolge : 100, 3, 6, 12, 25, 50, 100 %.

Als Vergleichs- und Eichspektrum dienten die Linien einer Cd-Spektrallampe, deren Licht über ein in den Strahlengang verschiebbares Umlenkprisma auf die Spektrografenoptik geführt wurde. Zur groben Eichung kann außerdem eine Millimeter-Maßstab auf die Platte kopiert werden.

Die fotografischen Aufnahmen erfolgen normalerweise auf Spektralplatten des Formates 6 • 24 cm. Diese Platten haben ein sehr hohes Auflösungsvermögen, aber nur eine geringe Empfindlichkeit. Wegen der meist geringen Intensität der Lumineszenz haben wir daher an ihrer Stelle einen Kleinbildfilm verwendet (in einem Filmhalter), der zwar grobkörniger, aber höchstempfindlich ist (Agfa Isopan Record).

Phonons bezeichnen. Mit $C = 0{,}111$ und $E_{Ph} = E_{LA} = 0{,}019\,eV$[114] (LA ≙ longitudinal akustisch) wird

$$D(T) = 0{,}111 \cdot e^{-220/T} \; [eV] \qquad (22\,a)$$

und damit schließlich

$$E^{*}_{AI}(T) = 2{,}554 - 0{,}306\,(e^{443/T} - 1)^{-1} - 0{,}111 \cdot e^{-220/T} \; [eV]. \qquad (21\,a)$$

Die ausgezogene Kurve, die in Fig. 27 die Meßpunkte AI verbindet, stellt diese Gleichung (21 a) dar.

Die restlose theoretische Durchleuchtung von (21 a) steht noch aus. So ist z. B. zu klären, welcher genaue Wert für a anstelle des von uns verwendeten mittleren Ionenradius einzusetzen ist. Auch die Auswahl gerade des LA-Phonons ist nicht genügend begründet. (Es ist wahrscheinlich ein Zufall, daß Gleichung (22 a) unverändert bleibt, wenn man für E_{LA} den Wert des Abstandes der beiden oberen Valenzbänder bei 295°K von S. 60 einsetzt.) Insbesondere ist der Faktor C rein empirisch bestimmt worden.

Wir deuten die Veränderung des Bandabstandes mit steigender Temperatur und die damit zusammenhängende "Rotverschiebung" der Exzitonen-Lumineszenz vorläufig folgendermaßen:

(1) Der wahre Abstand zwischen dem Leitungs- und dem Valenzband E_{LV} entspricht dem Grenzwert der Exzitonenniveaus für $n = \infty$. Er ist in Fig. 27 angedeutet.

(2) Bei sehr tiefen Temperaturen (4,2°K) können die Exzitonen sowohl im Absorptions- als auch im Reflexions- und Emissionsspektrum beobachtet und damit der wahre Bandabstand bestimmt werden. Mit steigender Temperatur tritt eine Wechselwirkung ein zwischen den Photonen und Elektronen, bzw. Exzitonen einerseits und den Phononen andererseits. (Die Zahl der Phononen nimmt zu.)

(3) Im Temperaturbereich um 80°K hat sich die Absorptionskante bereits bis zur langwelligen Seite der Exzitonen vorgeschoben, so daß diese im Absorptionsspektrum nicht mehr zu sehen sind. Nach THOMAS/HOPFIELD/POWER[115] ent-

Hierin bezeichnen e die Elementarladung, e* die effektive Ladung, m_E^* , bzw. m_L^* die effektiven Massen von Elektron und Loch, a den mittleren Ionenabstand, M die reduzierte Masse der Gitterbausteine und ν die Frequenz des longitudinalen optischen Phonons; h, k und T haben die übliche Bedeutung.

Mit $e^* = 0{,}72\ e$ [113], $m_E^* = 0{,}2 \cdot m_o$ und $m_L^* = 0{,}7 \cdot m_o$ [24], $\nu = 9{,}24\ 10^{12}\ s^{-1}$ (aus $h \cdot \nu = 38$ meV) und $a = 2{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm erhält man :

$$\Delta E_{LV} = -\ 0{,}306 \cdot \left(1 - e^{-443/T}\right)^{-1} \left[eV\right] . \qquad (19\,a)$$

Wendet man (19 a) auf die Veränderung der Photonenenergie des Exzitons AI an, so ergibt sich :

$$E_{AI}(T) = 2{,}554 - 0{,}306\ \left(e^{443/T} - 1\right)^{-1} \left[eV\right] , \qquad (20)$$

mit $E_{AI}(4{,}2^{o}K) = 2{,}554$ eV . Die Kurve $E_{AI}(T)$ ist in Fig. 27 strichpunktiert eingezeichnet. Sie gibt die Verschiebung der Meßpunkte AI noch nicht richtig wieder. Die Meßpunkte AI-LO und AI-2LO liegen dagegen sehr gut auf den Kurven $E_{AI}(T) - LO$ und $E_{AI}(T) - 2LO$.

Für die Kurve, die die Meßpunkte AI verbinden soll, machen wir (nach einem Vorschlag von Herrn Dr. C.E. BLEIL) den allgemeinen Ansatz :

$$E_{AI}^*(T) = E_{AI}(T) - D(T) . \qquad (21)$$

Man kann vermuten, daß D(T) den Einfluß der akustischen Phononen auf die Verschiebung der Emission enthält, der bei steigenden Temperaturen nicht mehr vernachlässigt werden darf, aber in den bisherigen Ableitungen noch nicht berücksichtigt worden ist. Wir setzen daher

$$D(T) = C \cdot e^{-E_{Ph}/kT} \left[eV\right] , \qquad (22)$$

wobei C eine Konstante und E_{Ph} die Energie eines akustischen

3. Messungen

3.1 Das sichtbare Emissionsspektrum bei 4,2°K

Die Fig. 6 vermittelt einen Farbeindruck der verschiedenen Spektren von CdS-Kristallen, die wir bei 4,2°K untersucht haben.*

Das erste (obere) Spektrum erhält man infolge der Doppelbrechung der CdS-Kristalle, wenn man einen Kristall 1. mit weißem polarisierten Licht durchstrahlt, dessen Polarisationsrichtung mit der c-Achse einen Winkel von 45° bildet, und 2. hinter dem Kristall einen Analysator, dessen Polarisationsrichtung senkrecht (oder parallel) zu der des Polarisators steht, in den Strahlengang bringt. Wir haben mit Hilfe solcher Aufnahmen gelegentlich nach GOBRECHT / BARTSCHAT[88] die Kristalldicke bestimmt.

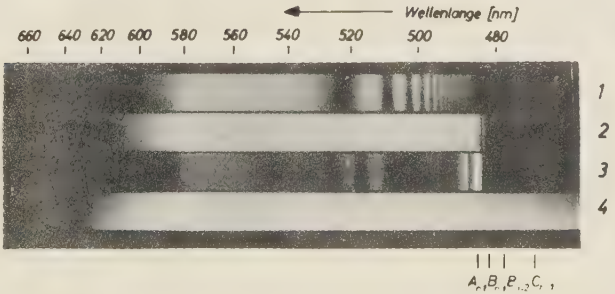
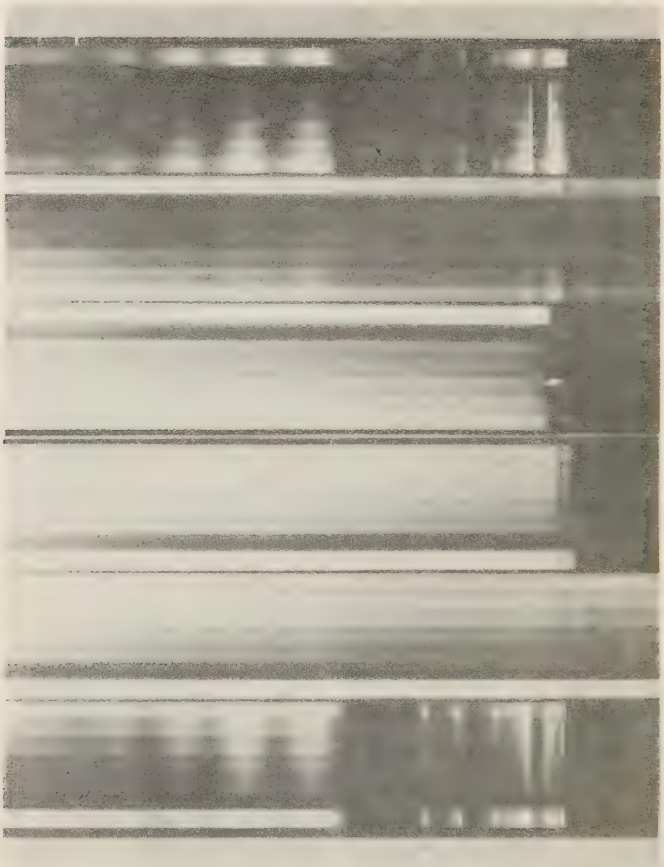


Fig. 6 Spektren des CdS-Kristalles Nr. 1 bei T = 4,2°K.
1. Interferenzstreifen infolge Doppelbrechung des Kristalles, der sich zwischen gekreuzten Polarisatoren befindet 2. Absorptionsspektrum 3. Emissionsspektrum 4. Reflexionsspektrum

---

* Das Farbfoto der Orginalarbeit mußte beim Druck leider schwarz-weiß wiedergegeben werden.



1. Spekt.
Emission
E ⊥ c

2. Spekt.
Reflexion
E ⊥ c

3. Spekt.
Absorption
E ⊥ c

4. Spekt.
Absorption
E ∥ c

5. Spekt.
Reflexion
E ∥ c

6. Spekt.
Emission
E ∥ c

Fig. 7 Spektren des CdS-Kristalles Nr. 1 bei 4,2°K. (Die horizontalen Streifen entstehen durch das 6-Stufen-Filter, siehe S. 30.) Im Reflexionsspektrum erkennt man (2. Spektrum) außer einigen Emissionslinien die Anomalie AI (161,8), BI (160,3), AII (159,8) und BII (158,3). Im 5. Spektrum fehlen AI und AII. Die polarisationsabhängige Verschiebung der Absorptionskante kömmt im 3. und 4. Spektrum deutlich zum Ausdruck.

Das zweite Spektrum zeigt die Absorption des Kristalles. Man erkennt deutlich die durch zwei Linien gegliederte Absorptionskante. Rechts von ihr absorbiert der Kristall (Grundgitterabsorption), links ist er durchlässig.

Das dritte Spektrum stellt die gesamte sichtbare Emission des Kristalles dar. Das schwache blaue Kontinuum rechts neben den scharfen Linien gehört nicht mehr zur Emission, sondern bereits zu der anregenden UV-Strahlung.

Das hervorstechende Merkmal des vierten Spektrums, eines Reflexionsspektrums, sind die Reflexionsanomalien im Bereich der Kante.

Die Fig. 6 dient nur zur Veranschaulichung der Farbe der Emission; alle anderen Spektren, deren Spektrogramme in dieser Arbeit abgebildet worden sind, wurden mit einem Schwarzweißfilm fotografiert. Die Fig. 7 gibt hierzu ein Beispiel. Einzelheiten finden sich in der Beschriftung.

Die Emissionsspektren der Figuren 6 und 7 zeigen, daß sich die Emission bei 4,2°K von der Absorptionskante im blauen bis zur Grenze der Filmempfindlichkeit im roten Spektralbereich erstreckt. Die blaue Emission besteht aus Linien, die grüne aus schmalen Banden und die gelb-rote aus breiten Banden. Die spektrale Form der Emission wird also immer "breiter" , je weiter sie von der Kante entfernt ist.

Die Emission verschiedener CdS-Kristalle ist nicht immer gleich, insbesondere emittieren nicht alle Kristalle im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Wir haben folgende Kombinationen der drei Emissionen beobachtet (Tab. 8) :

Emission		rot-gelb	grün	blau
Wellenlängenbereich in Å		7000 - 5650	5650 - 5125	5125 - 4815
Beobachtete Kombinationen	1)	rot-gelb	grün	blau
	2)	rot-gelb	-	blau
	3)	-	-	blau
	4)	-	grün	blau

Tab. 8 Einteilung der sichtbaren Emission des CdS bei 4,2°K

Aus der Tabelle 8 geht hervor, daß die blaue Emission immer vorhanden war, während die Emission in den anderen Bereichen gelegentlich fehlte. Diese blaue, linienhafte Emission war in erster Linie Gegenstand unserer Untersuchungen. Bei ihrer genauen Darstellung im nächsten Kapitel, werden wir die drei ersten Fälle getrennt behandeln. Die grüne Emission wird im Kapitel 3.5 ebenfalls betrachtet, um sie von der blauen Emission abzugrenzen.

3.2 Systematik der Linienspektren bei 4,2°K

3.21 Die blaue Emission

Für die vorliegende Arbeit wurden insgesamt 47 Kristalle untersucht. Auf den ersten Blick unterscheiden sich die Emissionsspektren der meisten dieser Kristalle voneinander. Dieser Eindruck kommt dadurch zustande, daß Linien teils gegeneinander um mehrere Å verschoben sind, teils fehlen oder sich in ihrer Intensität merklich verändert haben, obwohl ihre spektrale Lage übereinstimmt. Auch der von Kristall zu Kristall wechselnde Untergrund, der sich manchmal über das gesamte blaue Spektrum erstreckt, beeinflußt den Gesamteindruck. Mit einiger Übung entdeckt man jedoch in allen Emissionsspektren neben den Verschiedenheiten eine immer wiederkehrende Ordnung, vermutlich also eine für CdS-Kristalle typische Eigenschaft. Für eine Übersicht oder, mit anderen Worten, einen"Atlas"aller bisher beobachteten Linien erscheint es vorteilhafter, die Linien dieses "Skelettes" zu benennen, anstatt ihre genaue spektrale Lage als Bestimmungsmerkmal zu verwenden. Einige Linien sind bereits von anderen Autoren [27), 56), 60)] mit einer Bezeichnung versehen worden. Es sei schon hier angedeutet, daß auch wir leider nicht in der Lage sind, alle Linien eindeutig zu erklären. Da erst dann eine Benennung mit größtmöglichem Aussagegehalt erfolgen kann, schließen wir uns bei unserer Kennzeichnung der Linien dem bisher weitestgehenden Vor-

schlag [27] an. Einige Ergänzungen lassen sich zwanglos einfügen.

1. Fall : Die blaue, grüne und gelb-rote Emission treten gemeinsam auf. Dieser Fall war bei unseren Untersuchungen der häufigste. In der Fig. 9 ist ein Spektrogramm der blauen Emission für diesen Fall dargestellt. Auf der langwelligen Seite ist noch der Beginn der grünen Emission zu erkennen. Die Emission ist verschieden, je nachdem, ob der

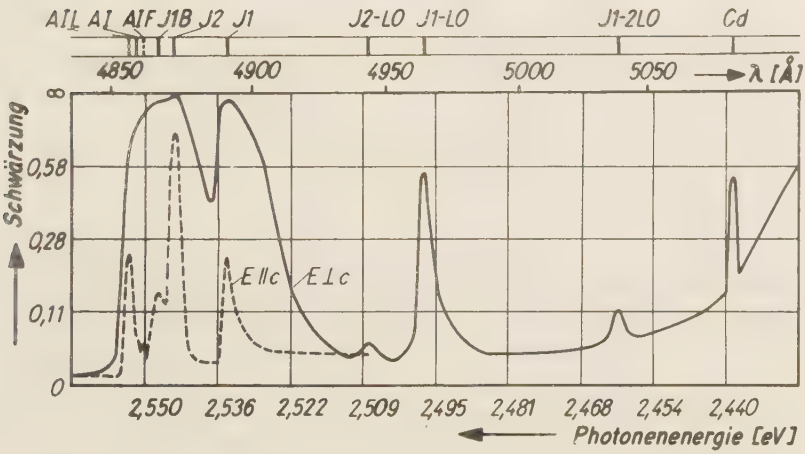


Fig. 9 Spektrogramm der blauen Emission des CdS-Kristalles Nr. 2, T = 4,2°K.

elektrische Vektor E des emittierten Lichtes senkrecht oder parallel zur c-Achse schwingt. (Zur Vereinfachung der Niederschrift wird in dieser Arbeit bei der Angabe $E \perp c$ und $E \parallel c$ auf eine ausdrückliche Kennzeichnung des Vektorcharakters dieser Größen verzichtet.) In der Fig. 9 ist über dem Spektrogramm die genaue Lage der einzelnen Linien durch einen Strich angegeben und mit einer Benennung versehen.

Hierbei bedeutet Cd eine Kadmiumlinie, die zur Eichung des Spektrums mit Hilfe einer Cd-Spektrallampe aufgenommen wurde. Auf die übrigen Bezeichnungen wird später noch eingegangen. Die Fig. 9 veranschaulicht drei Ergebnisse sehr deutlich :

(1) Die blaue Emission ist mit $E \perp c$ intensiver als mit $E \parallel c$.

(2) Die Linie AI ist vollständig mit $E \perp c$ polarisiert. Bei $E \parallel c$ treten die Linien AIL und AIF an ihre Stelle.

(3) Der energetische Abstand der Linien J1 und J1-LO, J1-LO und JL-2LO sowie J2 und J2-LO entspricht gut dem Betrag des longitudinalen optischen Phonons (LO, rund 38 meV [26]).

Die Spektren der meisten Kristalle sind viel linienreicher als das in der Fig. 9 dargestellte Spektrum. Ein Beispiel hierfür liefert die Fig. 10 . Ein Vergleich der Figuren 9 und 10 zeigt :

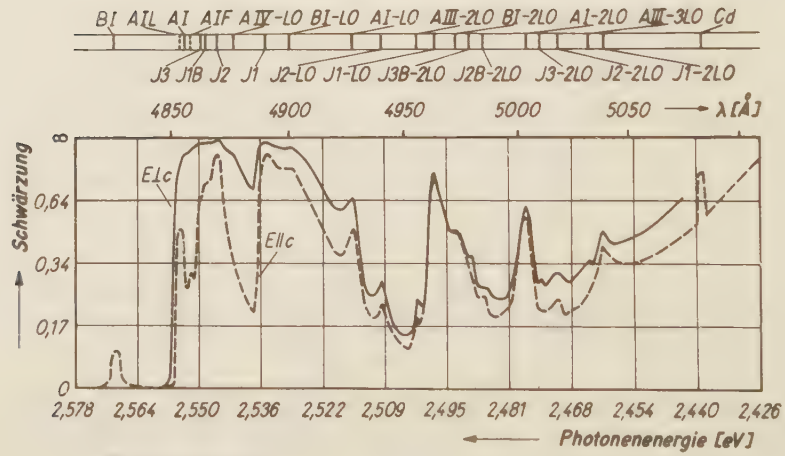


Fig. 10 Spektrogramm der blauen Emission des CdS-Kristalles Nr. 3 , T = 4,2°K, polarisiert.

(4) Die Ergebnisse (1) bis (3) werden von der Fig. 10 bestätigt, die Polarisation ist allerdings nicht so stark ausgeprägt.
(5) Mit Ausnahme der Linien J3 und AIV-LO liegen alle "neuen" Linien rechts von J1, also auf der langwelligen Seite dieser Linie; sie können sämtlich durch die Subtraktion von ein bis drei LO mit J1 und noch kurzwelligeren Linien verknüpft werden. Die Existenz der fünf kurzwelligen Linien J2B, J3B, BI, AIII und AIV muß jedoch noch gezeigt werden.

Der Nachweis der kurzwelligen Linien der blauen Emission wird durch die zunehmende Absorption der CdS-Kristalle in diesem Bereich sehr erschwert. Mit Hilfe langer Belichtungszeiten gelang es uns trotzdem, einige von diesen Linien zu fotografieren. Die Figuren 10 und 11 geben ein Beispiel. Die Spektrogramme stellen im Ausschnitt nur den kurzwelligen Bereich der blauen Emission dar. Der langwellige Bereich ist überbelichtet. Die Auswertung erfolgte wegen des verschwommenen Untergrundes besonders sorgfältig und im ständigen Vergleich mit anderen entsprechenden Aufnahmen. Die Fig. 11 zeigt:

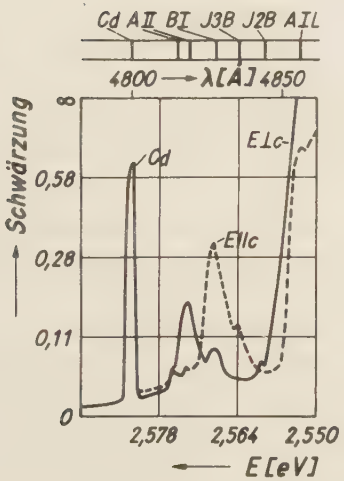


Fig. 11 Spektrogramm (Ausschnitt) des kurzwelligen Teiles der blauen Emission. Krist. Nr. 4, 4,2°K, polar..

(6) Die in (5) verwendeten Linien J2B, J3B und BI existieren.
(7) Die Linie AII ist genau wie die Linie AI mit E⊥c polarisiert. Sie besteht aus zwei Komponenten. Die Linie BI ist dagegen bei E ∥ c ausgeprägter als bei E ⊥ c .
(8) Die Linie J2B wird meistens vom Untergrund der starken

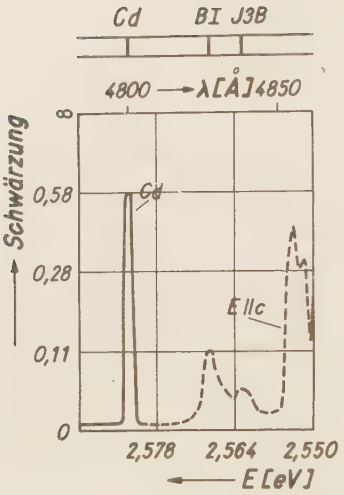


Fig. 12 Spektrogramm (Ausschnitt) des kurzwelligen Teiles der blauen Emission. Krist. Nr. 4, 4,2°K, polar.

Emissionslinien AI bis J1 verdeckt, sie kann daher nur selten beobachtet werden. Die Fig. 12 stellt nochmals die Linien BI und J3B dar. J3B ist deutlicher zu erkennen als in Fig. 11, sie ist aber um rund 3 Å gegen jene Linie verschoben.

2. Fall: Neben der blauen Emission tritt nur noch die rot-gelbe Emission auf; die grüne Emission fehlt. Für diesen Fall haben PEDROTTI/REYNOLDS[60] beobachtet, daß außer der grünen Emission auch immer die Linien J1, J1-LO und J1-2LO fehlen. Wir haben in den Spektren unserer Kristalle meistens das gleiche Ergebnis erhalten. Wir haben aber auch Gegenbeispiele gefunden, wie es die Fig. 13 veranschaulicht. Die fehlende grüne Emission wurde im Spektrogramm "weggelassen".

Die Fig. 14 zeigt schießlich ein

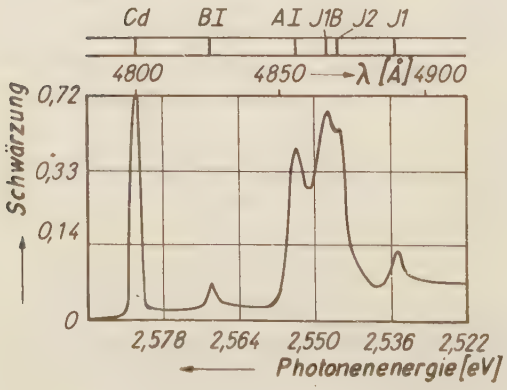


Fig. 13 Spektrogramm der blauen Emission des CdS-Kristalles Nr. 5, 4,2°K; die grüne Emission fehlt, J1 ist aber vorhanden.

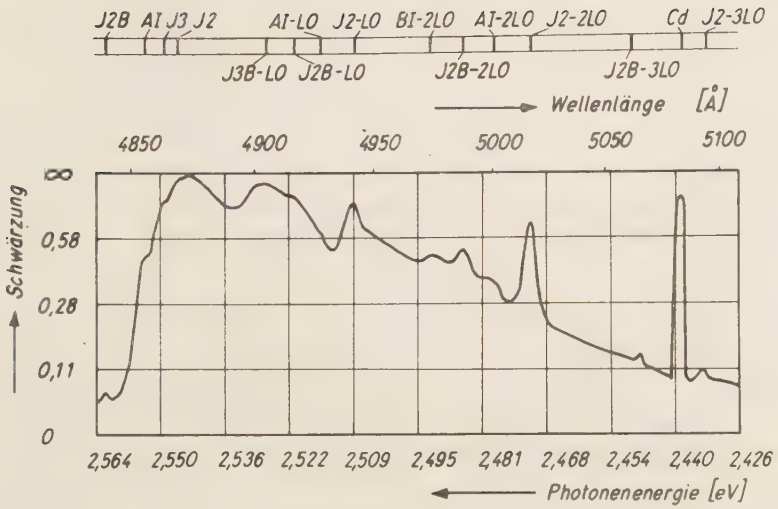


Fig. 14 Spektrogramm der blauen Emission des CdS-Kristalles Nr. 6, T = 4,2°K, unpolarisiert.

Spektrogramm der blauen Emission für den Fall, daß nicht nur die grüne Emission, sondern auch die Linie J1 und ihre LO-Linien fehlen. Zwei Linien, J2B-3LO und J2-3LO, die z. B. in der Fig. 10 von der grünen Emission verdeckt werden, sind in der Fig. 14 neu.

3. Fall : Das sichtbare Spektrum des Kristalles besteht nur aus der blauen Emission. Im allgemeinen unterschied sich die blaue Emission hierbei nicht von ihrem normalen Spektrum, wie es z. B. in der Fig. 14 dargestellt ist. Lediglich bei zwei Kristallen, die aus derselben Züchtung stammten, war das gesamte Spektrum um 6 Å zum UV-Bereich hin verschoben. Wir vermuten, daß diese Verschiebung auf eine zufällige geringe Beimengung von Zink zurückzuführen ist. Eine genaue Untersuchung wird zur Zeit durchgeführt.

KLICK 1951 (37)	FUR 1955 (39)	GRI 1956 (56)	GROSS 1956 (57)	GROSS 1961 (64)	PED. 1960 (60)	RASS 1961 (63)	THOM 1962 (27)	RASS 1964 (Å)	(eV)	Benennung d. Linien
			4788–							BII
			4796	4804					2,581	AIV
				4809					2,578	AIII
				4813		4814		4812	2,576	AII
								4817	2,574	
			4824–							
			4831	4826		4823		4825	2,569	BI
								4832	2,566	J3B
								4835	2,564	
				4850				4842	2,560	J2B
								4853	2,555	AIL (II)
	4853	4857	4853	4856	4853	4852	4855	4855	2,554	AI (1)
				4858			4857	4857	2,552	AIF (II)
				4858			4858		2,552	X
		4859	4859				4859		2,551	Y
		4861					4861		2,550	J1B'
4861		4862					4862	4862	2,550	J3
			4863		4863	4863	4864	4864	2,549	J1B
	4867	4867		4865			4867			
		4870	4869		4871	4868		4870	2,546	J2
								4876	2,543	AIV-LO
								4882	2,539	AIII-LO
4887	4886	4889		4888	4885	4887	4889	4889	2,536	J1
		4895						4899	2,531	BI-LO
	4907	4911	4908					4906	2,527	J3B-LO
	4913	4915			4913			4912	2,524	J2B-LO
	4925	4931			4925	4926	4929	4928	2,516	AI-LO
								4933	2,513	J3-LO
	4940	4942			4938	4940	4940	4940	2,510	J2-LO
		4957					4956	4957	2,501	AIII-2LO
	4962	4963			4959	4960	4962	4962	2,498	J1-LO
								4974	2,492	BI-2LO
							4981	4981	2,489	J3B-2LO
	4990	4989	4992		4986			4989	2,485	J2B-2LO
	5004	5004			5002	5003	5004	5004	2,477	AI-2LO
							5009	5010	2,475	J3-2LO
	5020	5018			5016	5019	5016	5018	2,471	J2-2LO
		5033						5033	2,463	AIII-3LO
		5039			5037	5036	5038	5038	2,461	J1-2LO
		5071			5065			5066	2,447	J2B-3LO
		5086			5082				2,439	AI-3LO
	5100	5099			5092			5095	2,433	J2-3LO
		5115							2,424	J1-3LO

Tab. 15 (Siehe S. 43)

Tab. 15 (Siehe S. 42)

Vergleichende Übersicht der spektralen Lage (in Å und eV, abgerundet) aller Emissionslinien, die bis 1963 an CdS-Kristallen bei 4,2°K beobachtet worden sind. Die unterstrichelten Linien erklärt GRILLOT als Exzitonenserie; die durch lange Klammern zusammengefaßten Linien sehen PEDROTTI/REYNOLDS als Triplett an; die unterstrichenen Linien sind von uns zuerst gefunden worden. Alle Linien unterhalb des Doppelstriches sind "Phononenlinien".

Die blaue Emission ist normalerweise bei allen CdS-Kristallen vorhanden. Rauht man die Oberfläche künstlich auf, z. B. durch Ätzen mit HCl oder durch Schmirgeln, so wird auch diese Emission beseitigt.

Die spektrale Lage aller Linien, die von uns beobachtet wurden, ist in der Tab. 15 angegeben. Die Zahlen stellen zum Teil Mittelwerte dar. Der Sinn der Tabelle liegt darin, eine Übersicht zu vermitteln und den Zusammenhang der Linien untereinander zu verdeutlichen. Es war nicht unsere Absicht, die Lage der Linien so genau wie möglich zu bestimmen. In der gleichen Tabelle haben wir versucht, alle Emissionslinien, die bis 1963 von anderen Autoren in ihren uns bekannten Veröffentlichungen angegeben worden sind, unseren Ergebnissen zuzuordnen. Die von den verschiedenen Autoren verwendeten Maßeinheiten für die Lage der Linien waren zum Teil unterschiedlich (Å, eV, cm^{-1}). Wir haben alle Angaben auf Å umgerechnet. Die Zitatnummern befinden sich in der dritten Zeile von oben. In der Spalte 3 sind mehrere Veröffentlichungen[56)] ausgewertet worden. Die Linien der Spalte 5 wurden an dünnen polykristallinen Schichten gefunden. Ihre Einordnung ist daher besonders vorsichtig zu betrachten.

Bei der Benennung der Linien haben wir uns, wie oben schon gesagt wurde, weitgehend an die Vorschläge von THOMAS/HOPFIELD[27)] gehalten. Im Gegensatz zu ihnen erklären wir allerdings die Linien, die auf der langwelligen Seite

von J1 liegen, nur mit Hilfe des longitudinalen optischen Phonons. Die Notwendigkeit, transversal optische und transversal akustische Phononen , bzw. deren Kombinationen zur Deutung der Linien zu verwenden, entfällt, wenn man auch die Linien der blauen Emission, die wir auf deren kurzwelliger Seite neu gefunden haben, mit LO-Phononen verbindet.

Die Linien AIII und AIV, die wir in diesem Kapitel unter (5) verwendet haben, wurden bisher nur von GROSS/SOBOLEV[64] an dünnen Schichten gefunden; an unseren Kristallen konnten wir sie noch nicht nachweisen.

Als "Skelett" haben sich somit die Linien J1, J2, J3, A und B herausgeschält.

3.22 Vergleich mit dem Absorptions- und Reflexionsspektrum

Auf den Übersichtsfotografien der Figuren 6 und 7 ist klar zu erkennen, daß nicht nur in der Emission, sondern auch in der Absorption und Reflexion der CdS-Kristalle bei 4,2°K Linien auftreten. Man sieht darüber hinaus, daß sogar die spektrale Lage einiger Linien in den verschiedenen Spektren gut übereinstimmt. Wir wollen im folgenden an Hand einiger Spektrogramme die Absorption und Reflexion etwas genauer mit der Emission vergleichen, ohne dabei jedoch mehr ins einzelne zu gehen, als es für das Ziel dieser Arbeit notwendig ist.

Die Fig. 16 gibt ein Spektrogramm des Absorptionsspektrums des CdS-Kristalles Nr. 7 für die Umgebung der langwelligen Kante der Grundgitterabsorption (T = 4,2°K). Die Struktur der Kante kann wegen der starken Absorption in diesem Bereich nur an Kristallen beobachtet werden, die höchstens einige /um dick sind.

Eine genaue Auswertung der Fig. 16 zeigt, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit (± 1 Å) an den gleichen Stellen, an denen in der Emission die Linien J2, Y, AIF, J2B, J3B und BI auftreten, jeweils auch in der Absorption Linien vorhanden sind. Lediglich für AII ergibt sich eine kleine Abwei-

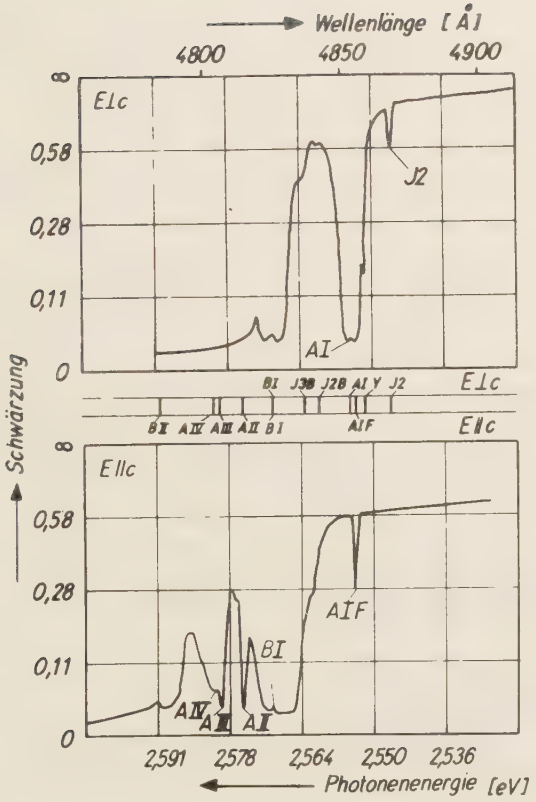


Fig. 16 Spektrogramm der Absorption des CdS-Kristalles Nr.7 (ungefähr 8 /um dick) für den Bereich der langwelligen Kante der Grundgitterabsorption. T = 4,2°K, polarisiert.

chung : Anstelle der schwachen Komponente bei 4812 Å und der starken Komponente bei 4817 Å in der Emission (Fig.11) treten in der Absorption (E ∥ c) ein Wendepunkt bei 4811 Å und eine scharfe Linie bei 4814 Å auf.

Die Absorptionslinien AIII (4803 Å) und AIV (4805 Å) haben wir, wie schon gesagt, in der Emission noch nicht

nachweisen können. Die Linien J1, J1B und J3 fehlen in der Absorption des Kristalles Nr. 7, wir haben sie aber an anderen Kristallen gefunden.(Vergleiche auch [24], [57].)

Die kleinen Spitzen AI und BI, die in den "gleichnamigen" breiten Absorptionsbanden der Fig. 16 zu erkennen sind, kann man auch auf dem Orginal-Negativ mit bloßem Auge als schwache schwarze Linien sehen. Wir vermuten daher, daß diese Spitzen nicht durch das grobe Korn des Films verursacht worden sind, sondern echte Emissionslinien darstellen.

Ein für CdS-Kristalle typisches R e f l e x i o n s spektrum ist in der Fig. 17 abgebildet. Es umfaßt wie Fig. 16 nur den Bereich der Absorptionskante. In diesem Gebiet liegen mehrere Reflexionsanomalien. Sie entstehen durch selektive Absorptionsstellen, die jeweils in der Mitte des stei-

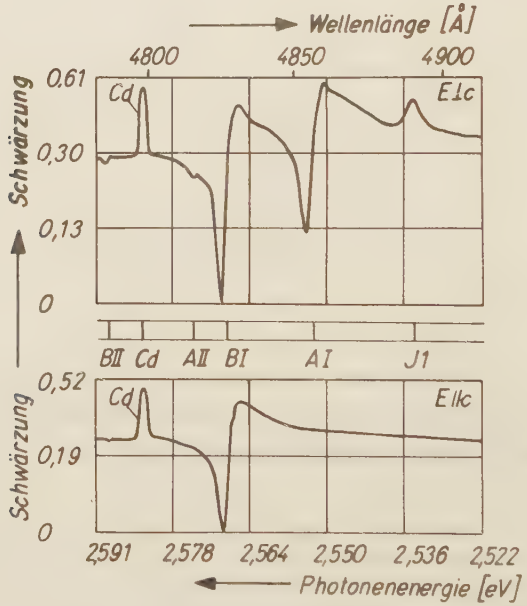


Fig. 17 Spektrogramm der Reflexion des CdS-Kristalles Nr. 3 für den Bereich der langwelligen Kante der Grundgitterabsorption. T = 4,2°K, polarisiert.

len Anstiegs liegen. Eine genaue Auswertung zeigt, daß diese Absorptionsstellen mit AI, bzw. BI identisch sind. Noch deutlicher als in der Absorption ist hier in der Reflexion zu erkennen, daß AI mit $E \perp c$ polarisiert ist.

Links von BI sind im oberen Spektrogramm der Fig. 17 zwei schwache Minima angedeutet, im unteren Spektrogramm nur eins. Das langwelligere von beiden ist wie AI mit $E \perp c$ polarisiert und liegt an der gleichen Stelle, an der in der Emission, bzw. Absorption, die Linie AII auftritt. Das zweite Minimum entspricht BII (Tab. 15). Bei rund 4720 Å erscheint eine dritte breite Anomalie (Figuren 6 ~~und 7~~). Sie hat für die Erklärung der Emissionslinien kaum Bedeutung, daher haben wir sie in die Darstellung nicht mit einbezogen.

Zusammenfassend erhalten wir aus dem Vergleich der Absorption und Reflexion mit der Emission folgende Ergebnisse:

(1) Nur die Linien AI, AII, BI und BII können sowohl in der Emission als auch in der Absorption und der Reflexion beobachtet werden.
(2) Alle Linien auf der kurzwelligen Seite von J1 (J1 eingeschlossen, AIII-LO und AIV-LO ausgeschlossen) treten in der Emission und in der Absorption auf.
(3) Die "Phononenlinien" (vorwiegend rechts von J1) erscheinen nur in der Emission.

3.3 Einfluß der Störstellen auf die blaue Emission

Im Kapitel 1.1 ist bereits dargelegt worden, daß Störstellen maßgeblich an der Entstehung der Lumineszenz der Kristallphosphore beteiligt sind. Auch die blaue Emission der CdS-Kristalle wird von einigen Autoren[27), 61)] mit Hilfe von Störstellen erklärt, über deren chemische Natur jedoch keine Aussagen gemacht werden.

Im folgenden wird nochmals geprüft, ob und gegebenenfalls welchen Einfluß Störstellen auf die blaue Emission ausüben. Bei der Untersuchung unterscheidet man zweckmäßig

zwischen E i g e n - und F r e m dstörstellen .

3.31 Eigenstörstellen (erzeugt durch Bestrahlung mit α-Teilchen)

In Kristallen kann man durch Bestrahlung mit α-Teilchen Eigenstörstellen erzeugen, deren Natur sich verhältnismäßig genau abschätzen läßt. Wir haben die Auswirkung einer solchen Bestrahlung auf die blaue Emission untersucht.

Als Strahlungsquelle diente ein Polonium 210-Präparat (Radiochemical Centre, Amersham, England). Es liefert eine α-Teilchen-Strahlung (≈ 100 %) von 5,30 MeV bei einer Halbwertszeit von 138,5 Tagen. Eine γ-Strahlung von 0,80 MeV ist im Vergleich dazu unerheblich. Die Anfangsaktivität des

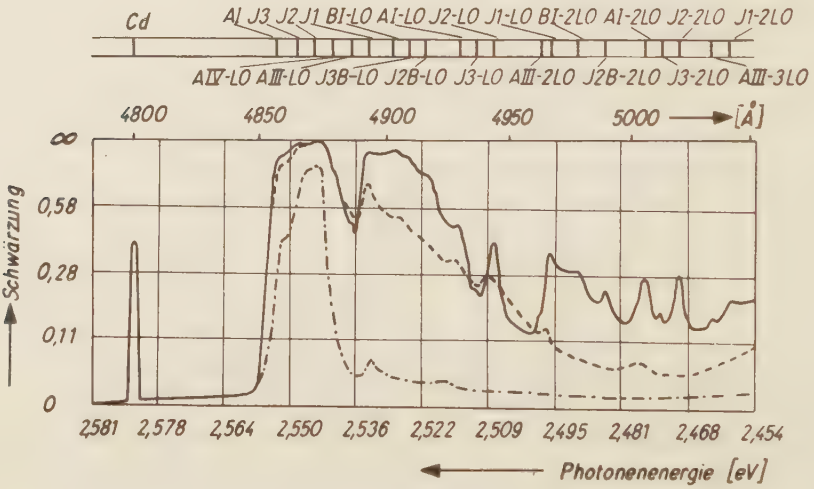


Fig. 18 Spektrogramm der blauen Emission des CdS-Kristalles Nr. 3 nach einer Bestrahlung mit rund $4 \cdot 10^{12}$ (ausgezogene Kurve), $5 \cdot 10^{13}$ (gestrichelte Kurve) und $3 \cdot 10^{14}$ (strichpunktierte Kurve) α-Teilchen/cm^2. T = 4,2°K, E i c . Das Spektrogramm der blauen Emission des unbestrahlten Kristalles zeigt Fig. 10 .

Präparates betrug 107 mC , die aktive Kreisfläche hat einen Durchmesser von 7 mm .

Die CdS-Kristalle wurden bei Raumtemperatur bestrahlt, dann zur Untersuchung in flüssiges Helium getaucht, hiernach erneut bei 295°K bestrahlt, wieder eingetaucht, usw.. Die Bestrahlungsrichtung stand senkrecht zur Kristalloberfläche, einer $(11\bar{2}0)$-Ebene, wie röntgenografisch ermittelt wurde. Nach einer Bestrahlungsdauer von mehreren Stunden (rund 10^{13} α-Teilchen/cm^2) konnte man mit dem Mikroskop bei 40-facher Vergrößerung auf der vor der Bestrahlung glatten Kristalloberfläche hellgelbe, "poröse" Inseln wahrnehmen.

Die Auswirkung der Bestrahlung auf das Spektrum der blauen Emission ist in der Fig. 18 dargestellt. Sie zeigt drei Spektrogramme des CdS-Kristalles Nr. 3 nach einer Bestrahlungsdauer von 20 Minuten (ausgezogene Kurve), 4 Stunden (gestrichelte Kurve), bzw. 25 Stunden (strichpunktierte Kurve). Die Beschriftung der Fig. 18 enthält weitere Angaben. Das Spektrogramm der blauen Emission des unbestrahlten Kristalles ist bereits in der Fig. 10 auf Seite 38 gebracht worden.

Aus einem Vergleich der Figg. 10 und 18 erhält man folgende Ergebnisse :

(1) Nach der ersten kurzzeitigen Bestrahlung treten die einzelnen Linien schärfer hervor. Als Folge sind vier Linien (AIII-LO, J3B-LO, J2B-LO, J3-LO) klar zu erkennen, die im Spektrum des unbestrahlten Kristalles vom Untergrund nicht mehr zu unterscheiden waren.

(2) Mit zunehmender Bestrahlungsdauer verschwindet die gesamte Emission. Die Linie J2 bleibt am längsten sichtbar.

(3) Im Gegensatz zu (2) nimmt die Intensität der Linien J2 und AlF nach der ersten kurzzeitigen Bestrahlung zunächst zu. Die beiden stärksten Linien der blauen Emission, J1 und J2, verhalten sich also gegenläufig.

Diese entgegengesetzte Änderung der Linien J1 und J2 merkt man in den Figg. 10 und 18 nur an den Linien J2-LO und J1-LO sowie J2-2LO und J1-2LO. Die Linien J1 und J2 selbst sind auf dem Original-Negativ überbelichtet, das Spektrogramm hat somit nur einen qualitativen Wert. Da die Aufnahmen mit einem 6-Stufen-Filter gemacht wurden, konnten

wir für eine quantitative Auswertung einen anderen, normalgeschwärzten Streifen zum Fotometrieren auswählen. (Die Spektrogramme der Figg. 10 und 18 entstanden aus dem 100%-Streifen.) Die beiden Linien J1 und J2 waren für E ∥ c auf auf dem 25%-Streifen und für E ⊥ c auf dem 3%-Streifen normal geschwärzt. Die Spektrogramme dieser Streifen sind im Ausschnitt in der Fig.19 zusammengestellt, einmal für

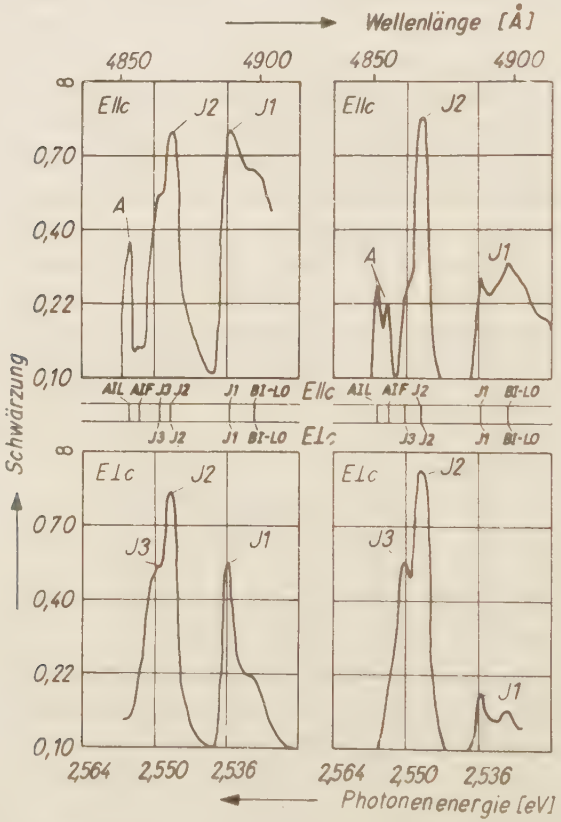


Fig. 19 Spektrogramm der blauen Emission des CdS-Kristalles Nr. 3, T = 4,2°K. Links: unbestrahlt, rechts: bestrahlt mit $4 \cdot 10^{12}$ α-Teilchen/cm^2. Oben: E ∥ c, (25%-Streifen), unten: E ⊥ c, (3%-Streifen).

den unbestrahlten Kristall, das andere Mal für den bestrahlten Kristall.

Vergleicht man die linken Abbildungen mit den rechten, so erkennt man nunmehr auch an den Linien J1 und J2 selbst deutlich ihr gegenläufiges Verhalten nach der Bestrahlung.

Die quantitative Auswertung der Fig. 19 haben wir nur für die Schwärzung durchgeführt. Zur Umrechnung auf die Intensität benötigt man den genauen Wert der Steigung des linearen Teiles der Schwärzungskurve des verwendeten Filmes (γ-Wert). Da diese Umrechnung für das Ziel der Untersuchung nicht wesentlich ist, haben wir darauf verzichtet, den γ-Wert zu ermitteln.

	S_α / S_0	
Linien	E ⊥ c	E ∥ c
J2	1,35	1,18
AIF		1,16
AIL		0,69
BI-LO	0,68	0,49
J1	0,33	0,28

Tab. 20 Verhältnis der Schwärzungen einiger Linien. $S_\alpha \triangleq$ bestrahlt, $S_0 \triangleq$ unbestrahlt.

Das Ergebnis der Auswertung ist in der Tab. 20 dargestellt. Es wurde jeweils die Schwärzung der fünf angegebenen Linien nach und vor der Bestrahlung ins Verhältnis gesetzt. Die Zahlen bestätigen die früheren qualitativen Aussagen: Nach der ersten Bestrahlung nimmt von allen Linien J2 am stärksten zu, J1 am stärksten ab.

Kurz zusammengefaßt lautet das Ergebnis unserer Versuche:

(4) Durch Bestrahlung mit α-Teilchen künstlich erzeugte Eigenstörstellen beeinflussen das Spektrum der blauen Emission.

3.32 Fremdstörstellen

Der Einfluß von Fremdstörstellen auf das Spektrum der blauen Emission konnte von uns nur indirekt untersucht werden, da eine direkte genaue Prüfung dieser Frage den Rahmen der Arbeit gesprengt hätte.

Es ist bekannt, daß die Emission auf der langwelligen Seite der grünen Emission durch Fremdstörstellen hervorgerufen wird[34), 58)]. In erster Linie handelt es sich bei diesen Verunreinigungen um die Elemente Cu, Ag und Au als Aktivatoren (Akzeptoren) sowie Al, Ga, In, Cl und J als Koaktivatoren (Donatoren). Unter unseren Kristallen befanden sich auch solche, die mit den erwähnten Elementen gezielt verunreinigt (dotiert) worden waren. Wir haben den Erfolg der Dotierung jedoch nicht nachgeprüft, sondern das Auftreten oder Nichtauftreten der entsprechenden langwelligen Lumineszenz als Beweis oder Gegenbeweis genommen. Wie unter 3.21 schon gezeigt wurde, haben wir bei keinem Kristall einen deutlichen Zusammenhang zwischen der langwelligen Emission und der blauen Emission feststellen können. Wir betrachten dies als einen indirekten Beweis dafür, daß an der Entstehung der blauen Emission keine Fremdstörstellen beteiligt sind.

3.4 Einfluß der Temperatur auf die blaue Emission

Bei Beginn dieser Arbeit im Jahre 1959 war die Lumineszenz der CdS-Kristalle bereits für alle Temperaturen untersucht worden, die man verhältnismäßig einfach mit den herkömmlichen Kühlmitteln erreichen kann. Aus diesen Messungen war bekannt (vergleiche z. B. 1.3), daß das Emissionsspektrum bei verschiedenen Temperaturen verschieden aussieht. Eine kontinuierlich gemessene Temperaturabhängigkeit der blauen Emission lag dagegen noch nicht vor.

Im folgenden wird die Veränderung des Spektrums der blauen Emission bei einer stetigen Temperaturerhöhung von 4,2°K bis 295°K geprüft. Entsprechend der bei 77,3°K wechselnden Meßmethode teilen wir die Darstellung in zwei Kapitel ein.

3.41 Die Emission im Temperaturbereich von 4,2°K bis 77,3°K

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der blauen Emission haben wir deren Spektrum mit einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher und einem Einfachmonochromator (vergleiche 2.1) bei zahlreichen Temperaturen im Bereich von 4,2°K bis 77,3°K gemessen. Die Fig. 21 gibt ein Beispiel für ein Spektrum bei 26°K. Im Vergleich mit der Fig. 10

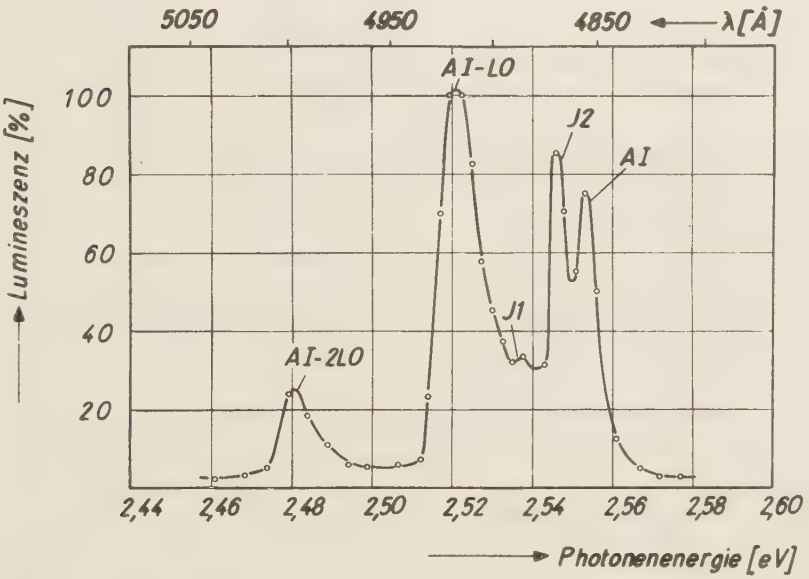


Fig. 21 Spektrum der blauen Emission des CdS-Kristalles Nr. 3 bei 26°K, polarisiert mit E ⊥ c .

sieht man deutlich die starke Veränderung der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien als Folge der Temperaturerhöhung. J1 ist jetzt sehr viel schwächer als J2; AI-LO ist zur stärksten Linie geworden. Die Zahl der Linien hat abgenommen (zum Teil auf Grund der geringeren Dispersion des Monochromators).

Als Vergleich zu unseren Messungen haben wir in der

GRILL.	EREMENKO		Benen-
(1956)	(1958)		nung der
(56)	(59)		Linien
4855	4858		AI
	4862		Y
4863		4868	J3
	4867		J1B
4871	4872	4875	J2
	4879		AIV-LO
	4884		AIII-LO
	4891	4894	J1
4896	4897		BI-LO
	4912		J2B-LO
4930	4927	4930	AI-LO
	4944	4946	J2-LO
	4964	4968	J1-LO
5005	5005	5008	AI-2LO
	5040	5044	J1-2LO
5071			J2B-3LO
5086			AI-3LO
5099			J2-3LO
5126	grüne Kan-		3. Serie
5173	tenemission		1. Serie

Tab. 22 Wellenlängen (in Å) der Linien der blauen Emission bei 21°K.

Tab. 22 die Wellenlängenangaben der Linien zusammengefaßt, die GRILLOT/BANCIE-GRILLOT[56] und EREMENKO[59] bei 21°K mit einer Apparatur hoher Dispersion beobachtet haben. Die Tab. 22 entstand nach den gleichen Grundsätzen wie die Tab. 15. Die unterstrichenen, unterstrichelten, bzw. doppeltunterstrichelten Linien verbindet EREMENKO durch longitudinale optische Phononen. Er bezieht auch zwei Banden der grünen Kantenemission mit ein, die GRILLOT gemessen hat. (Vergleiche 3.5.)

Ein Vergleich der Tabb. 15 und 22 zeigt, daß die Linien bei 21°K gegen ihre Lage bei 4,2°K um einige Å zum Roten hin verschoben sind. EREMENKO hat sogar eine unterschiedliche Verschiebung für einen 2 /um dicken (Spalte 2) und einen 10 /um dicken Kristall (Spalte 3) gefunden. Die Benennung der Linien dient vorwiegend der ersten Orientierung; sie ist nicht immer eindeutig . Die Linien AIV-LO (Fig. 10) und AIII-LO (Fig. 18), die bei 4,2°K nur schwach angedeutet sind, können bei 21°K gut beobachtet werden[59].

Mit steigender Temperatur tritt der verschwommene Untergrund im Spektrogramm der blauen Emission zunehmend hervor. Die Fig. 23 gibt hierfür ein Beispiel. Obwohl das

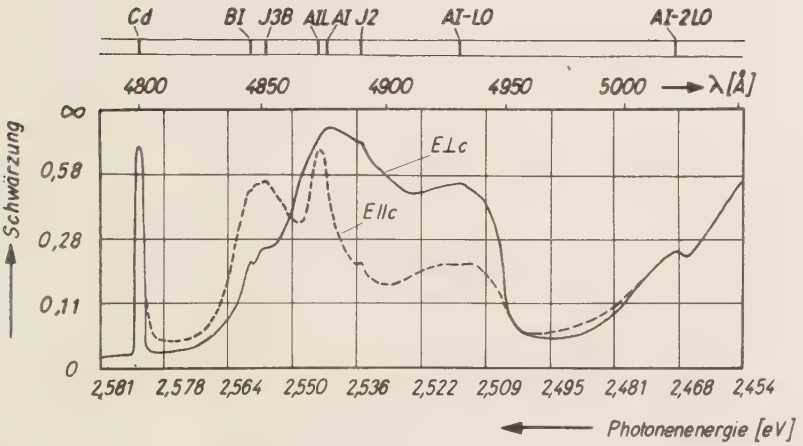


Fig. 23 Spektrogramm der blauen Emission des CdS-Kristalles Nr. 3. T = 77,3°K, polarisiert.

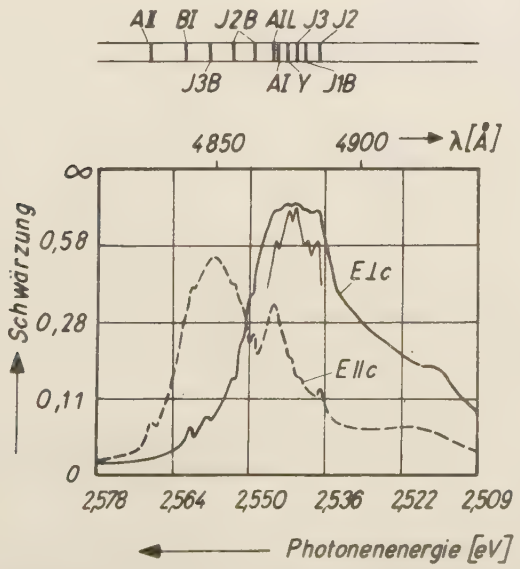


Fig. 24 Spektrogramm (mit vergrößertem Ausschnitt) der blauen Emission des CdS-Kristalles Nr. 8 bei 77,3°K; pol. .

Spektrum nicht mit dem Monochromator sondern mit dem Spektrografen aufgenommen wurde, ist bei 77,3°K die linienhafte Struktur kaumn noch wahrzunehmen. In der Fig. 24 sind einige Linien etwas deutlicher zu erkennen, besonders auf dem gleichfalls eingezeichneten Ausschnitt, der bei gesteigerter Empfindlichkeit des Fotometers hergestellt wurde. Das gesamte Spektrum ist bei 77,3°K schon um rund 19 Å gegen seine Lage bei 4,2°K zum Roten hin verschoben.

Die Verschiebung zeigt sich im Reflexionsspektrum (Fig. 25) besser als im Emissionsspektrum, da die beiden Reflexionsanomalien AI und BI bei 77,3°K fast genauso scharf sind wie bei 4,2°K (Fig. 17). Die schwachen Minima AII und BII sind bei 77,3°K nicht mehr vorhanden.

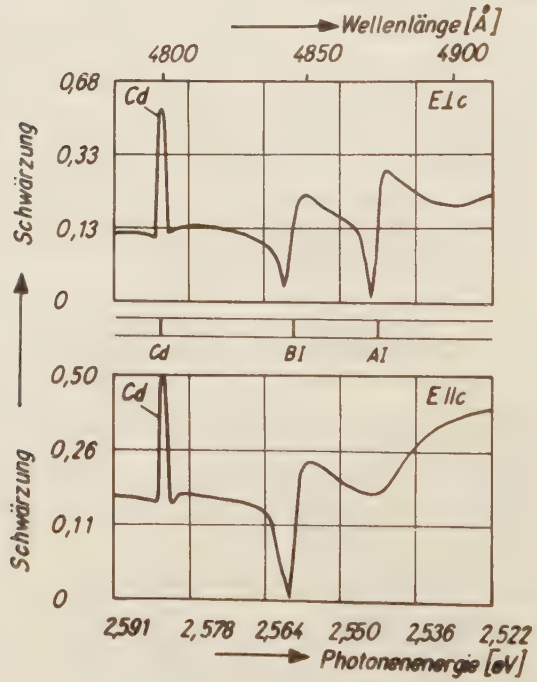


Fig. 25 Reflexionsspektrum des CdS-Kristalles Nr. 3 im Bereich der langwelligen Absorptionskante bei 77,3°K; polarisiert.

Kathodolumines.			Fotolumineszenz								Benen-
COLL.	BALK.	BOMB.	KRÖG.	KLICK	FUR.	GROSS	DIE.	REY.	FRIED.	RASS	nung
1959	1961	1962	1940	1951	1955	1956	1957	1960	1961	1964	der
(70)	(71)	(72)	(53)	(37)	(39)	(57)	(58)	(43)	(65)		Linien
						4805→ 4813	4816				BII
	4827									4830	AII
4840			4840		4840	4838				4844	BI
							4852		4852	4850	J3B
				4859		4858				4858, 4863	J2B
		4870			4870	4870			4871	4871	AIL
						4875				4874	AI
										4878	Y
4880	4881	4880	4880			4880		4880	4883	4880	J3
					4885	4886				4885	J1B
										4888	J2
				4909							J1
									4917		BI-LO
		4920				4925	4925	4927	4927	4927	
		4940	4940		4946					)	AI-LO?
				4980							J1-LO
			5010			5009		5012	5015		
		5020			5027					5025)	AI-2LO
	5093										AI-3LO

Elektrolumineszenz				
SMITH	BÖER	GUTSCHE	KOMIYA	
1957	1961	1962	1962	
(45)	(67)	(68)	(47)	
4955	4950	4950	)	Die Zugehörigkeit dieser Banden zur
	5000	5020	5070	"blauen Emission" ist fraglich.

Tab. 26 Vergleichende Übersicht der Wellenlängen (in Å) der Emissionslinien und Banden von CdS-Kristallen bei 77,3°K.

Die genauen Wellenlängen der Linien, die in den Figg. 23 und 24 dargestellt sind, finden sich in der vorletzten Spalte der Tab. 26 . In den übrigen Spalten haben wir wieder

versucht, die Wellenlängen der Linien, die andere Autoren beobachtet haben, unseren Werten zuzuordnen. Die Tab. 26 wurde nach den gleichen Grundsätzen zusammengestellt wie die Tab. 15 . Da die Linien nicht mehr so scharf sind wie bei 4,2°K, ist eine genaue Benennung sehr schwierig. Unsere Bezeichnung gilt daher nur versuchsweise, mit Ausnahme der Linien AI und BI. Deren Identifizierung ergibt sich eindeutig sowohl aus einem Vergleich der Figg. 23 und 24 mit Fig.25 als auch aus der kontinuierlichen Beobachtung der Verschiebung dieser Linien, die in der Fig. 27 dargestellt ist. Die

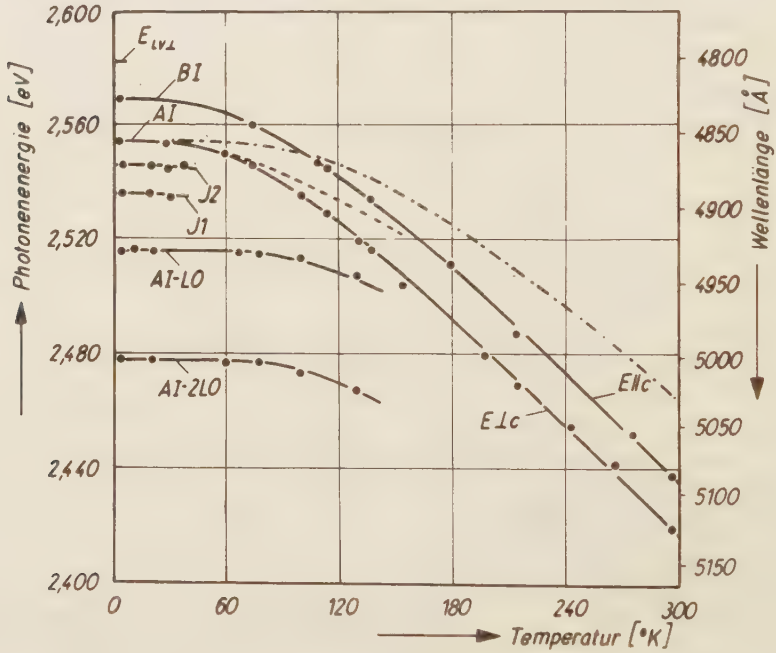


Fig. 27 Temperaturabhängigkeit der spektralen Lage der "Exzitonen-Lumineszenz" (vergleiche 3.42) des CdS-Kristalles Nr. 3 von 2°K bis 300°K. Die gestrichelte Kurve veranschaulicht die von DUTTON[89] gemessene Verschiebung der Reflexionsanomalie AI. Die strichpunktierte Kurve ergibt sich aus einer Theorie von FAN[90] für die Verschiebung von AI.(Siehe 4.4 .) $E_{LV\perp}$ bezeichnet den Bandabstand $\Gamma_7 - \Gamma_9$. (Siehe 4.1 .)

Linien J1 und J2 konnten wir an dem Kristall Nr. 3 , dessen Emission wir eingehend in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht haben, nur bis rund 40°K verfolgen. Die Linien AI, BI, AI-LO und AI-2LO waren dagegen bis 77,3°K ohne Mühe zu identifizieren. Die Lage der "Phononenlinien" läßt sich allerdings mit steigender Temperatur nur noch abschätzen, da die Linien zu Banden "auseinanderlaufen" (vergleiche Fig. 23). Die Meßpunkte der Fig. 27 sind durch Kurven verbunden, deren theoretische Darstellung im Kapitel 4.4 erörtert wird.

3.42 Die Emission im Temperaturbereich von 77,3°K bis 295°K

Eine Erhöhung der Temperatur von 77,3°K auf 295°K führt im Spektrum der blauen Emission zu folgenden Veränderungen:

(1) Die bei 77,3°K noch vorhandene Struktur geht von rund 120°K an in einer breiten Bande völlig unter.
(2) Das Maximum dieser Bande verschiebt sich um etwa 250 Å zum Roten hin, so daß sich die bei tiefen Temperaturen blaue Emission in eine bei 295°K grüne Emission verwandelt.
(3) Die zwei Banden AI-LO und AI-2LO können nur bis rund 140°K beobachtet werden.

Die bei tiefen Temperaturen blaue, bei hohen Temperaturen grüne Emission werden wir im folgenden "Exzitonen-Lumineszenz" (oder auch "Exzitonen-Emission") nennen, um eine Verwechslung mit der grünen "Kantenemission" (vergleiche 3.5) zu vermeiden. Wir greifen mit diesem Namen der Deutung der Emission vor, die erst im Kapitel 4.2 erfolgt.

Die Fig. 28 zeigt das Spektrogramm der (grünen) Exzitonen-Lumineszenz bei 295°K. Das Maximum der Bande liegt für $E \perp c$ (AI) bei 5131 Å, für $E \parallel c$ (BI) bei 5091 Å . Der Abstand der beiden Maxima ist nicht bei allen Kristallen gleich. Auch die spektrale Lage selbst stimmt bei verschie-

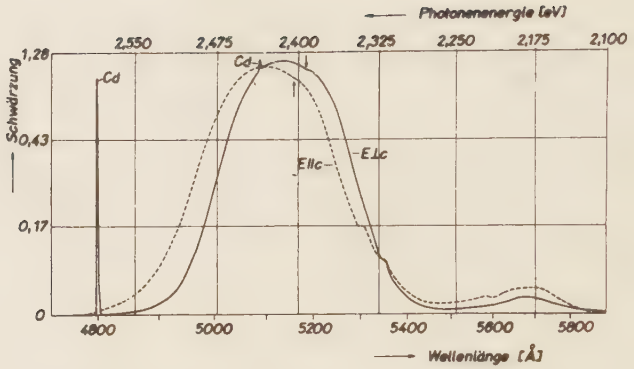


Fig. 28 Spektrogramm der (grünen) Exzitonen-Lumineszenz des CdS-Kristalles Nr. 3 . T = 295°K, polarisiert. Die kleinen Pfeile weisen auf schwache Unsymmetrien in der Form der Banden hin.

denen Kristallen nicht immer überein, wie aus der Tab. 29 zu ersehen ist, die unsere Beobachtungen an sieben verschiedenen Kristallen wiedergibt. Die wechselnde Lage der Maxima hängt weder von der Anregungsintensität noch von der Dicke der Kristalle ab.

Als Mittelwert der polarisationsabhängigen Verschiebung ergibt sich $\overline{\Delta E}$ = 19 meV . Dieser Wert ist größer als

λ_{max} [Å]	E ∥ c	5069	5072	5075	5079	5081	5083	5091
	E ⊥ c	5110	5110	5114	5114	5121	5125	5131
E_{max} [eV]	E ∥ c	2,446	2,444	2,443	2,441	2,440	2,439	2,435
	E ⊥ c	2,426	2,426	2,424	2,424	2,421	2,419	2,416
ΔE [meV]		20	18	19	17	19	20	19

Tab. 29 Lage und Abstand der Maxima der (grünen) Exzitonen-Lumineszenz von 7 verschiedenen CdS-Kristallen bei 295°K. (CdS-Kristall Nr. 3 : 7. Spalte)

Elektrolumineszenz					Kathodolumineszenz			Fotolumineszenz								
DIEM.	SMITH	YAMA.	MARU.	KOMI.	BLEIL et al.		BOMB.	FASS.	KLICK	WENDEL	FUR.	KODA	SIHV.	VUYL.	REYN.	KULP
1954	1957	1960	1961	1962	1958	1959	1961	1947	1951	1953	1955	1959	1959	1959	1960	1963
(44)	(45)	(46)	(48)	(47)	(49)	(50)	(52)	(36)	(37)	(38)	(39)	(42)	(41)	(40)	(43)	(112)
5000 ↑									5000			5000				
						5070		5080		5050	5077				5080	
							5100									5100
						5130							5145			
	5195				5200	5180		5200	5200	5200						5175
				5240		5250							5240	5240		
		5300		5300		5310										5280
			5425	5500												5490
			↕	5600								5700				
				↕												

Tab. 30 Wellenlängen der Bandenmaxima der grünen Lumineszenz von CdS-Kristallen bei 295°K. Die Pfeile bezeichnen eine kontinuierliche Emission von der einen Pfeilspitze bis zur anderen.

der Abstand von AI nach BI bei tiefen Temperaturen (15 meV, Tab. 15). Verbindet man die Meßpunkte der Fig. 27 zwischen 120°K und 295°K nicht durch eine Kurve sondern durch eine Gerade, so verlaufen diese daher nicht genau parallel. Die Gerade, die man z. B. durch die Meßpunkte "AI" legen kann, hat den Anstieg $\Delta E / \Delta T = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$ eV/ °K .

Die Lumineszenz unserer Kristalle bestand bei 295°K im Spektralbereich von 4900 Å bis 5600 Å stets nur aus einer breiten Bande. (Fig. 28), die an manchen Kristallen zudem erst bei sehr intensiver Anregung auftrat. Die schwache Struktur, die in der Fig. 28 zu erkennen ist, konnte an anderen Kristallen nicht nachgewiesen werden.

Wie die Tab. 30 zeigt, haben andere Autoren im gleichen Spektralbereich jedoch deutlich mehrere Banden beobachtet. Beim Vergleich der Wellenlängen der Bandenmaxima ist zu berücksichtigen, daß die Lage der Banden sowohl durch ein elektrisches Feld [50] als auch durch eine Erwärmung des Kristalles unter Umständen verschoben worden ist, da beide Effekte als Nebenwirkung der Anregung auftreten können.

3.5 Die grüne Kantenemission bei 4,2°K

Die grüne Kantenemission ist in den Figg. 6 und 7 zusammen mit der blauen Emission abgebildet. Sie besteht aus einer Anzahl schmaler Banden, die man so zu Serien zusammenfassen kann, daß der Abstand der Banden einer Serie untereinander jeweils dem Betrag eines longitudinalen optischen Phonons entspricht. Eine Serie hat höchstens sechs Banden, die bei sehr tiefen Temperaturen (4,2°K) am deutlichsten getrennt sind. Man findet bei manchen Kristallen nur eine, bei anderen auch zwei Serien. GROSS/SOBOLEV[64] berichten sogar von drei Serien, die sie an polykristallinen Schichten gefunden haben, ohne jedoch ein Spektrogramm zu bringen. HALSTED/SEGALL[91] erwähnen ebenfalls eine dritte Serie. Die spektrale Lage entsprechender Banden kann bei

verschiedenen Kristallen um rund 10 Å verschieden sein. Bei den blauen Linien beträgt, im Vergleich dazu, die Abweichung höchstens einige Å. Auch der Grad der Polarisation (mit $E \perp c$) wechselt von Kristall zu Kristall.

Obwohl die grüne Emission schon im Jahre 1940[53] gefunden wurde, (vergleiche 1.3), gibt es für sie bis heute noch keine allgemein anerkannte Deutung. Eine Übersicht der verschiedenen Modelle enthalten z. B. die letzten, sich erneut widersprechenden Erklärungsversuche von LITTON/REYNOLDS (1962)[66] und HALSTED/SEGALL (1963)[91].

Zwei Fragen, die in den Modellen eine Rolle spielen, werden im folgenden kurz untersucht, da sie für die blaue Emission gleichfalls wichtig sind:

(1) Besteht die grüne Emission maximal aus zwei oder aus drei Serien?

(2) Gibt es einen Zusammenhang zwischen der grünen und der blauen Emission?

Zur Beantwortung der ersten Frage haben wir die spektrale Lage der grünen Emission zahlreicher Kristalle genau ermittelt. Meistens stimmten unsere Werte mit denen anderer Autoren (z. B. FURLONG/RAVILIOUS[39]) innerhalb der oben erwähnten Grenze von 10 Å überein. Ein Beispiel ist in der Fig. 31 dargestellt, eine wesentliche Abweichung zeigt dagegen die Fig. 32. Die Wellenlängen, Photonenenergien und Abstände der Banden sind in der Tab. 33 zum Vergleich zusammengafaßt. Die grüne Emission besteht in beiden Fällen aus zwei Serien. Die spektrale Lage einer Serie - wir nennen sie die 1. Serie - ist bei beiden Kristallen im Rahmen der Meßgenauigkeit (± 3 Å) genau gleich. Die Lage der jeweils anderen Serie weicht dagegen erheblich voneinander ab. Wir schließen daraus, daß sie sich auch in ihrer Entstehung unterscheiden und bezeichnen sie als 2. und 3. Serie. Die Numerierung haben wir, wie bei J1, J2 und J3, in Richtung steigender Photonenenergien gewählt.

Bei 4,2°K treten die 1. und die 3. Serie meistens gemeinsam auf [39), 60)]. Die 1.[66], 2.[37] und 3. Serie[37] sind jedoch auch schon allein beobachtet worden. Wir haben

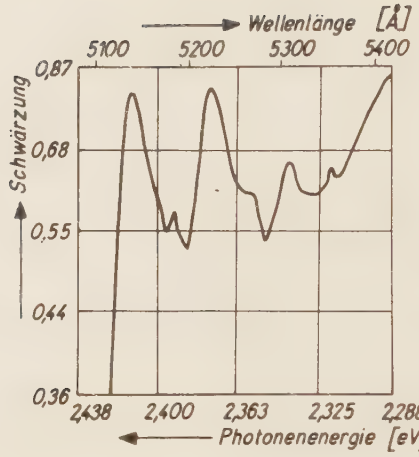


Fig. 31 Spektrogramm der grünen Kantenemission des CdS-Kristalles Nr. 9 , T = 4,2°K , unpolarisiert.
1. Serie : "schwach", 3. Serie : "stark".

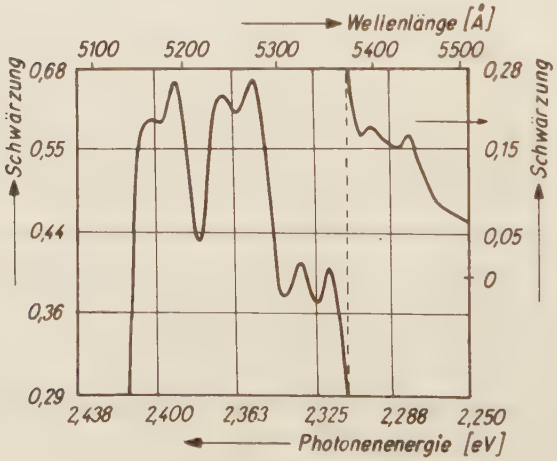


Fig. 32 Spektrogramm der grünen Kantenemission des CdS-Kristalles Nr. 10 , T=4,2°K, polarisiert mit E⊥c. Verschiedener Ordinatenmaßstab. 1. Serie etwas "stärker" als 2. Serie.

	CdS-Kristall Nr. 9		CdS-Kristall Nr. 10			
	Fig. 31		Fig. 32		Fig. 34	
	3. Serie	1. Serie	2. Serie	1. Serie	ASL	
K_i (i = 0, 1, 2, 3)	5142 2,411 39	5188 2,390 38	5164 2,401 35	wie bei CdS-Nr. 9	5199 2,385 38	λ E ΔE
K_i - LO	5226 2,372 36	5270 2,352 36	5240 2,366 36		5282 2,347 38	
K_i - 2LO	5308 2,336	5353 2,316	5321 2,330 35	37	5368 2,309 38	
K_i - 3LO			5402 2,295	5440 2,279	5458 2,271 38	
K_i - 4LO					5552 2,233	

Tab. 33 Vergleichende Übersicht der Wellenlängen (Å), Photonenenergien (eV) und Abstände (meV) der beobachteten Banden der grünen Emission bei 4,2°K. K bezeichnet die jeweils kurzwelligste Bande einer Serie, i die Seriennummer.

gleichfalls alle diese Fälle nachweisen können. Die 2. und 3. Serie ist noch nicht am selben Kristall gefunden worden. Die 1. und 2. Serie haben wir unseres Wissens zum ersten Mal am selben Kristall gemessen.

Der objektive Nachweis aller d r e i Serien an e i n e m Kristall ist uns bis jetzt nicht gelungen. Auf einigen Spektralaufnahmen haben wir zwar mit dem bloßen Auge (das über das grobe Korn des Films hinweg den Gesamteindruck erfaßt) drei Serien gesehen, das Mikrofotometer konnte sie jedoch nicht deutlich genug wiedergeben. Es sei außerdem erwähnt, daß nach einer kurzen Bestrahlung mit α-Teilchen in der zuvor verschwommenen grünen Emission eine Struktur

besonders "gut" zu sehen war.

Als Beitrag zur Beantwortung der zweiten Frage haben wir versucht, neben der bereits bekannten grünen auch eine blaue Anti-STOKES-Lumineszenz anzuregen. Es ist uns jedoch, trotz intensiver Bemühung, nicht gelungen, eine blaue ASL zu beobachten.

Die grüne ASL ließ sich dagegen an mehreren Kristallen ohne Schwierigkeiten erzeugen. Die Fig. 34 gibt ein Beispiel. Ein entsprechendes Spektrogramm ist bisher noch nicht veröffentlicht worden. Die spektrale Lage der Banden der grünen

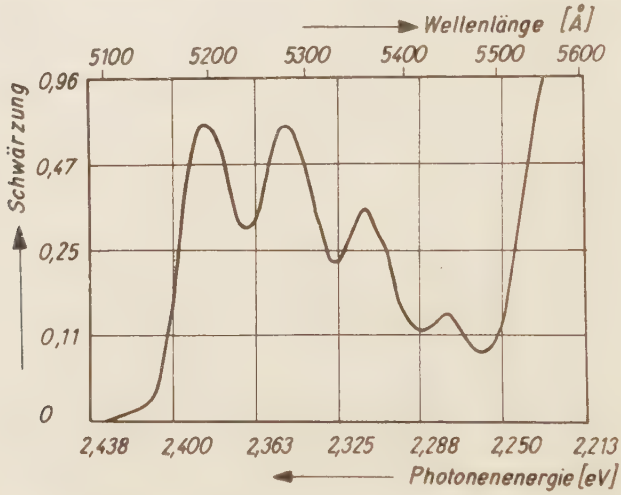


Fig. 34 Spektrogramm der grünen Anti-STOKES-Lumineszenz des CdS-Kristalles Nr. 10, T = 4,2°K, unpolarisiert. Der steile Anstieg auf der rechten (langwelligen) Seite gehört schon zur anregenden Strahlung.

ASL, die bei unseren Kristallen immer nur aus einer Serie bestand, ist in der Tab. 33 angegeben. Die Werte weichen von den anderen angeführten Wellenlängen erheblich ab. Die durch UV-Licht angeregte grüne Emission entsteht vorwiegend in der heterogenen, gestörten Oberfläche des Kristalles, die ASL hingegen in seinem - verhältnismäßig "idealen"- Inneren. Man könnte daher annehmen, daß diese ASL sozusagen eine ungestörte "0-Serie" darstellt. Der genau gleiche Abstand aller Banden untereinander (Tab. 33) stützt diese

Vermutung.

Im Zusammenhang mit der zweiten Frage gehen wir noch auf zwei Veröffentlichungen ein. PEDROTTI/REYNOLDS[60] ordnen auf Grund ihrer Beobachtungen die Linie J1 und ihre Phononenlinien der grünen Emission zu. Wir nehmen an, daß diese Zuordnung nur sehr bedingt gültig ist, wie wir bei der Beschreibung der Fig. 13 bereits dargelegt haben.

EREMENKO[59] verlängert die Serien der blauen Emission (z. B. J1, J1-LO, J1-2LO, usw.) durch Subtraktion weiterer Phononen bis in das Gebiet der grünen Emission hinein. Eine numerische Verbindung der blauen Linien mit den grünen Banden läßt sich auch in den Spektren unserer Kristalle herstellen.(Tab. 35). Die in den Spalten 2 und 4 noch vorhandenen Differenzen verschwinden bei manchen Kristallen gleichfalls [59], [60]. Wir halten die numerische Verbindung

J1-4LO	2,386	J2-4LO	2,394	AI-4LO	2,401	J3B-4LO	2,413
ASL, K_0	2,385	K_1	2,390	K_2	2,401	K_3	2,411
Diff.	0,001		0,004		0,000		0,002

Tab. 35 Numerische Verbindung der jeweils kurzwelligsten Bande (K_i) der Serien der grünen Emission mit bestimmten blauen Linien. Photonenenergien in eV.

trotzdem für zufällig, da viele experimentell gesicherte Beobachtungen gegen einen Zusammenhang der beiden Emissionsarten sprechen. Allein die so augenfällige Verschiedenheit der Form der Spektren (Linien-Banden) und die Tatsache, daß die blaue Emission immer, die grüne aber nur manchmal auftritt, lassen sich anders schwer verstehen.

Wir fassen zusammen :

(1) Die grüne Kantenemission besteht bei 4,2°K aus drei Serien.

(2) Wir halten einen direkten Zusammenhang zwischen der grünen und der blauen Emission für sehr unwahrscheinlich.

Wir gehen hier nicht weiter auf die grüne Emission ein. Zur Deutung der blauen Emission genügt die durch dieses Kapitel erfolgte Abgrenzung der beiden Emissionsarten.

4. Diskussion der Meßergebnisse

4.1 Energetische Struktur der CdS-Kristalle

Die Vorstellungen, die man bis 1959 von der energetischen Struktur der Kristalle der II-VI-Verbindungen mit Wurtzitgitter hatte, konnten seitdem erheblich erweitert werden. Der Fortschritt ist zum Teil auf die Verbesserung der Apparaturen zurückzuführen, die vor allem von der raschen Entwicklung der Tieftemperaturtechnik angeregt wurde. Hand in Hand mit den Experimenten wurde aber auch die Theorie ausgebaut[23), 92), 93)]. Die Experimente galten vorwiegend der Erforschung der Linienspektren der Kristalle, z. B.[26), 27),63)].

Als Beispiel wird im folgenden zunächst die heutige Vorstellung von der energetischen Struktur der CdS-Kristalle beschrieben. In den nächsten Kapiteln wird sodann gezeigt, daß sich die Experimente im Rahmen dieser Vorstellungen eindeutig erklären lassen.

Beim CdS kann man sich das Minimum des L-Bandes (vergleiche 1.1) aus den 5 s -Zuständen des Kations (Cd) und das Maximum des V-Bandes aus den 3 p -Zuständen des Anions (S) entstanden denken. Das V-Band ist entartet, die Entartung wird jedoch durch das Kristallfeld (KrF) und durch Spin-Bahn-Kopplung teilweise aufgehoben. Die Extremwerte der Bänder liegen bei $\vec{k} = 0$ oder dicht daneben. Die Fig. 36 veranschaulicht die energetische Struktur in einer E(k)-Darstellung. Die angegebenen Werte der Bandabstände wurden mit Hilfe der Linienspektren bestimmt (vergleiche 4.21). Sie gelten nur für $T = 4{,}2^{\circ}K$.

Die Symmetrien der Bänder für $\vec{k} = 0$, den Punkt Γ der ersten BRILLOUINschen Zone, sind in der Fig. 36 gleichfalls eingezeichnet. Der optische Übergang $\Gamma_7 - \Gamma_9$ ist mit $E \perp c$ polarisiert, der energetische Abstand der zugehörigen Bänder kann daher aus den Linienspektren unter Berücksichtigung der Polarisation eindeutig bestimmt werden.

Die Fig. 36 zeigt außerdem schematisch, wie die Aufspaltung der oberen drei Valenzbänder für den Punkt Γ als

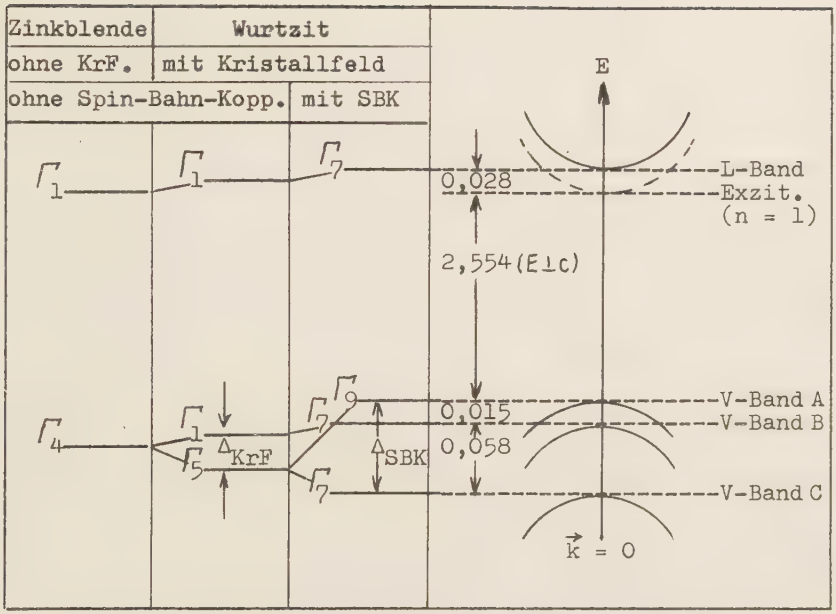


Fig. 36 Schema zur Entstehung der Bandstruktur von CdS sowie E(k)-Darstellung für $\vec{k} = 0$ und $T = 4{,}2^{\circ}K$. Bandabstände in eV (verschiedener Maßstab). Das Exzitonenband ist zum Vergleich ebenfalls (gestrichelt) eingezeichnet.

Folge des Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Kopplung entsteht[26),94)]. Das vorliegende Schema wird durch analoge Überlegungen und deren experimentellen Nachweis am CdSe bestätigt[95)].

4.2 Deutung der blauen Emissionslinien

4.21 Freie Exzitonen

Zur Deutung der Linienspektren der CdS-Kristalle geht man am besten mit THOMAS/HOPFIELD[26)] vom Reflexions-

spektrum aus (4,2°K). Man kann nämlich nach (1), Seite 31, vermuten, daß die drei Linien dieses Spektrums, die Reflexionsanomalien AI, BI und CI, sozusagen die "Grundlinien" darstellen, mit deren Hilfe sich alle weiteren Linien auch der anderen Spektren durch geeignete Zusatzannahmen erklären lassen. THOMAS/HOPFIELD haben diese drei Linien dem Grundzustand n = 1 von je drei Exzitonenserien zugeordnet, die zu jeweils einem der drei Valenzbänder A, B und C gehören. Die A-Exzitonenserie ist demnach genau wie das Valenzband A mit $E \perp c$ polarisiert. Fig. 17 (S. 46) zeigt diese Polarisation ganz augenfällig.

Es ist naheliegend, das in der gleichen Richtung wie AI polarisierte schwache Minimum AII (Fig. 17) nun mit dem ersten angeregten Zustand n = 2 der A-Exzitonenserie gleichzusetzen. Da der Abstand von BI nach BII genauso groß ist wie der von AI nach AII, kann man analog BII als ersten angeregten Zustand der B-Exzitonenserie ansehen.

Ein Charakteristikum der Exzitonenspektren ist nach der Theorie ihre wasserstoffähnliche Termfolge. Nimmt man versuchsweise an, daß diese Theorie für die Linien AI und AII gültig ist, so kann man mit Gleichung (12) von S. 12

$$E_{Ex} = E_{LV} - R_{Ex} \cdot \frac{1}{n^2} \qquad (12\,a)$$

alle Energieniveaus der Serie ausrechnen, indem man die Photonenenergien von AI (2,554 eV) und AII (2,575 eV , Tab. 15, S. 42) in die Gleichung einsetzt. Zur Vereinfachung wurde in (12 a)

$$\frac{e^4 \cdot \mu_{Ex}}{2\hbar^2 \varepsilon_\infty^2} = R_{Ex} \qquad (13)$$

gesetzt. R_{Ex}, die RYDBERG-Konstante des Exzitons, bezeichnet die Energie, die notwendig ist, um ein Exziton des Zustandes n = 1 zu ionisieren.

Als Ergebnis erhält man:

$$E_{Ex} = 2{,}582 - 0{,}028 \cdot \frac{1}{n^2} \; [eV] \qquad (14)$$

Die in der Fig. 36 angegebenen Werte wurden auf diese Weise bestimmt.

Aus (14) ergeben sich für die Exzitonenzustände n = 3 und n = 4 der A-Serie die Photonenenergien 2,579 eV, bzw. 2,580 eV. Im Absorptionsspektrum wurden nun tatsächlich auf der kurzwelligen Seite von AII weitere Linien gefunden[24), 96)], die gut mit den berechneten Werten von AIII und AIV übereinstimmen. Wir haben diese Linien an unseren Kristallen ebenfalls beobachtet (Fig. 16, S. 45). Sie sind wegen der starken Absorption durch AI jedoch nicht mit $E \perp c$, sondern gerade in der "verbotenen" Richtung mit $E \parallel c$ zu finden.

Die Linie AI, die in der Richtung $E \perp c$ als Absorptions"bande" erscheint, spaltet bei $E \parallel c$ in die zwei Linien AIL und AIF auf. Nach 24) entsteht AIL durch ein longitudinales Exziton. Bei AIF wird dagegen auf Grund des zwar kleinen, aber doch endlichen k-Vektors des Exzitons ein eigentlich verbotener Übergang erzeugt. Die Eigendrehimpulse von Elektron und Loch des Exzitons AIF sind parallel gerichtet (Ortho-Exziton).

Die Messungen der vorliegenden Arbeit zeigen, daß man auch aus dem Emissionsspektrum die Terme der A-Serie bestimmen kann. Durch lange Belichtungszeiten konnten wir außer AI auch AII und BI nachweisen (Tab. 15). AII hat wie in der Absorption zwei Komponenten (Fig. 11) bei 4812 Å und 4817 Å, die jedoch gegen jene (4813 Å, 4814 Å) etwas verschoben sind. GROSS et al. (1963)[97)] haben eine ähnliche Verschiebung gefunden. Die Schwärzungen der Linien AI und AII (starke Komponente) lassen sich aus der Fig. 11 nicht direkt entnehmen, da AI überbelichtet ist. Durch Verwendung des 6-Stufen-Filters war es dennoch möglich, das Verhältnis der Schwärzung zu ermitteln: $S_{AI} / S_{AII} = 7{,}8$. Die Linien AIL und AIF sind in der Emission manchmal sogar besser zu erkennen als in der Absorption (Figg. 9 und 10).

GROSS/SOBOLEV[64)] haben an polykristallinen Schichten

Linien gefunden (Tab. 15, S. 42), die unter Berücksichtigung einer Verschiebung mit AIII und AIV identisch sein könnten.

Die Existenz zumindest der A-Exzitonenserie läßt sich also nicht nur im Reflexions- und Absorptions-, sondern auch im Emissionsspektrum nachweisen.

Aus Gleichung (13) kann man nunmehr mit dem vielfach bestätigten Wert von R_{Ex} (= 0,028 eV) weitere Angaben über die Exzitonen gewinnen. Dazu schreibt man (13) am besten in eine andere Form um:

$$R_{Ex} = R_H \cdot \frac{/u_{Ex}}{\varepsilon^2 \cdot m_o} \cdot \frac{1}{n^2} \left[eV\right]. \qquad (15)$$

R_H bezeichnet die RYDBERG-Konstante des Wasserstoffs mit R_H = 13,6 eV . Die reduzierte effektive Masse $/u_{Ex}$ des Exzitons und die Dielekrizitätskonstante ε des CdS-Kristalles sind in (15) unbekannt. m_o bedeutet die Ruhmasse des Elektrons. Aus der Theorie [11)] folgt nicht eindeutig, ob für ε der Wert der optisch (ε_∞) oder der statisch (ε_o) gemessenen Dielektrizitätskonstante einzusetzen ist. Zudem kennt man beim CdS den Wert von ε nicht genau. Die Angaben reichen von ε = 7,6 [98)] bis zu ε = 11,6 [99)]. REUBER[100)] hat für unsere Kristalle den Wert 8,8 gefunden. Mit diesem Wert erhält man aus (15) für n = 1 :

$$/u_{Ex} = 0{,}16\, m_o \ . \qquad (16)$$

SAWAMOTO (1963)[101)] ermittelte aus seinen Messungen der Zyklotronresonanz die effektive Masse des Elektrons m_E^* zu 0,17 m_o und die effektive Masse des Loches m_L^* zu 0,81 m_o . Mit Gleichung (13) von S. 13 ergibt sich hiernach $/u_{Ex}$ zu 0,14 m_o (bei 1,7°K).

Für den Exzitonen r a d i u s gilt:

$$r_{Ex} = r_H \cdot \frac{\varepsilon \cdot m_o}{/u_{Ex}} \cdot n^2 = 29{,}1\, n^2 \left[\text{Å}\right], \qquad (17)$$

mit dem kleinsten Radius des H-Atoms $r_H = 0{,}5259\,\text{Å}$. Vergleicht man die Radien der vier schon beobachteten Exzitonen ($n = 1$ bis $n = 4$) mit den Gitterkonstanten des CdS (vergleiche S. 15), so folgt die erstaunliche Tatsache, daß Elektron und Loch als Exziton über viele Gitterabstände hinweg verbunden bleiben. Für höhere Exzitonenzustände und sehr dünne Kristalle ist somit ein Einfluß der Kristallbegrenzung auf das Exziton denkbar. SATTEN/NIKITINE[102] haben einen solchen Einfluß an Kristalliten bereits gefunden.

Neben der wasserstoffähnlichen Termfolge gibt es für die Exzitonen ein zweites Charakteristikum, auf das schon FRENKEL[17] hingewiesen hat, nämlich ihre Wanderung. Der direkte oder indirekte Nachweis dieser Eigenschaft ist wiederholt versucht worden (siehe z. B. BLEIL/BROSER[103]). Die Ergebnisse deuten mit Sicherheit darauf hin, daß sich die bis hierher besprochenen Exzitonen des CdS im gesamten Kristallgitter frei bewegen. Man nennt sie daher Freie Exzitonen. Die kleinen Spitzen, die im Absorptionsspektrum (Fig. 16) an den Stellen auftreten, an denen im Emissionsspektrum die Linien AI und BI liegen, kann man demnach folgendermaßen deuten: Auf der vom Licht bestrahlten Seite des Kristalles entstehen (entstehen) durch die Absorption geeigneter Photonen Exzitonen. Ein Teil dieser Exzitonen erreicht auf seiner Wanderung durch den Kristall dessen andere Seite (die auf die Spektrografenoptik abgebildet wurde) und zerstrahlt dort unter Abgabe von Photonen. Eine ambi-polare Diffusion von Elektronen und Löchern kann allerdings den gleichen Effekt verursachen.

Die Freien Exzitonen erzeugen bei ihrer Vernichtung als Folge der Vereinigung von Elektron und Loch außer einem Photon häufig noch ein oder mehrere longitudinale optische Phononen. Hierdurch entstehen zahlreiche weitere Linien auf ihrer langwelligen Seite (vergleiche Tab. 15, S. 42).

4.22 Gebundene Exzitonen

In den Emissions- und Absorptionsspektren der CdS-Kristalle findet man außer den Linien, die im vorhergehenden Kapitel den Freien Exzitonen und deren Phononenlinien zugeordnet worden sind, noch zahlreiche andere Linien. Sie treten nicht bei allen Kristallen auf und liegen meistens auf der langwelligen Seite der Freien Exzitonen. Ihre Lage stimmt in der Absorption und Emission mit einer Genauigkeit von 10^{-5} eV überein[97]. (Bei den Freien Exzitonen sind die Linien verschoben, vergleiche S. 71.) Man hat diese Linien zunächst ganz allgemein mit Störstellen verknüpft, z. B.[77], bis THOMAS/HOPFIELD [27] im Jahre 1962 auf Grund eingehender magneto-optischer Messungen zu genauen Aussagen über die Entstehung einiger dieser Linien gelangten. Sie griffen hierbei auf Zentren-Modelle von LAMPERT[104] und Experimente von HAYNES[105] am Silizium zurück.

THOMAS/HOPFIELD verwenden bei ihrer Deutung der Linien drei Störstellen: einen neutralen Akzeptor J1, einen neutralen Donator J2 und einen ionisierten Donator J3. (Die ursprüngliche Bezeichnung lautet I_1 ($I \hat{=}$ impurity). Unsere Schreibweise soll den Index und eine Verwechslung mit "Il" ("elf") ausschließen.) An diese Störstellen lagern sich Freie Exzitonen derart an, daß ein molekülartiger Komplex entsteht. Die Fig. 37 veranschaulicht den Vorgang der Anlagerung in einem Schema. Zur Unterscheidung von den Freien Exzitonen nennt man die angelagerten "Gebundene Exzitonen". Die Energie, die beim Zerstrahlen eines Gebundenen Exzitons frei wird, ist im Vergleich zum Freien Exziton um den Betrag kleiner, mit dem das Freie Exziton an die Störstelle gebunden ist. Diese Bindungsenergie ist kleiner als die, die Elektron und Loch als Exziton zusammenhält (28 meV). Die Linien, die durch die Gebundenen Exzitonen entstehen, liegen also auf der langwelligen Seite der entsprechenden Freien Exzitonen.

THOMAS/HOPFIELD bezeichnen die Linien, die auf die Anlagerung eines AI-Exzitons an die drei Störstellen zurückzuführen sind, genau wie die Störstellen selbst mit J1, J2

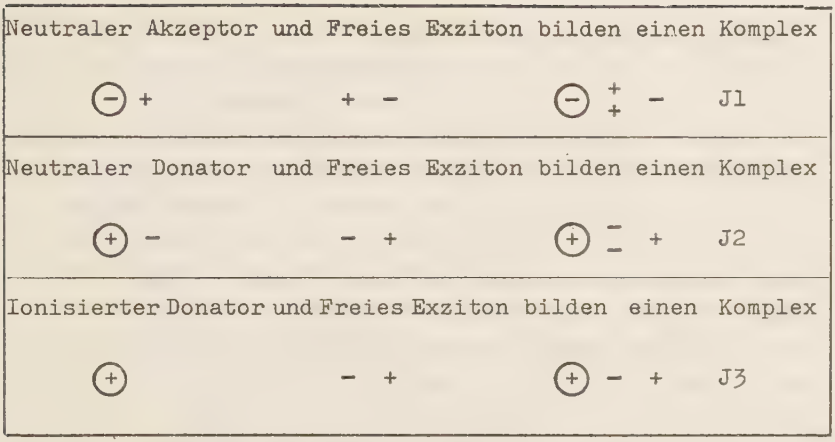


Fig. 37 Schema zur Entstehung Gebundener Exzitonen

und J3. (Vergleiche z. B. Tab. 15, S. 42.) Die Bindungsenergien betragen rund 18, 8 und 4 meV.

Lagert sich ein BI-Exziton an die Störstellen an, so bezeichnet man das dadurch entstehende Gebundene Exziton, bzw. die entsprechenden Linien, mit J1B, J2B und J3B. THOMAS/HOPFIELD haben in der Emission eine Linie mit J1B, in der Absorption je eine Linie mit J1B und J2B identifiziert. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß die Bindungsenergien des AI- und BI-Exzitons an die gleichen Störstellen gleich sind. Auf weitere Feinheiten in der Struktur der Spektren, mit denen sich die genannten Autoren noch beschäftigen, können wir hier nicht eingehen, da die reziproke lineare Dispersion unseres Spektrografen fast zwanzigmal größer war als die des von THOMAS/HOPFIELD benutzten Gitterspektrografen.

Zwei Linien, die wir im Emissionsspektrum neu gefunden haben, setzen wir mit J2B und J3B gleich. J2B (4842 Å) ist gegen die entsprechende Absorptionslinie von THOMAS/HOPFIELD (4838 Å) etwas verschoben. Eine endgültige Identifizierung wird erst mit Hilfe magneto-optischer Messungen möglich sein.

Genau wie bei den Freien Exzitonen gibt es auch bei den Gebundenen Exzitonen "Phononenlinien" auf der langwel-

ligen Seite der Exzitonenlinien. Anders als THOMAS/HOPFIELD verwenden wir allerdings zur Erklärung der langwelligen Linien nur das longitudinale optische Phonon.

Wie die Tabelle 15 auf Seite 42 zeigt, sind hiermit alle Linien, die bis jetzt im Emissionsspektrum von CdS-Kristallen bei 4,2°K gefunden wurden, eindeutig erklärt. Eine Ausnahme machen lediglich die Linien X und Y, die sich aber wahrscheinlich auch im Rahmen der hier dargelegten Vorstellungen deuten lassen werden.

Auf Grund der bis heute bekannten Messungen können wir uns anderen Erklärungsversuchen [56), 127)] nicht anschliessen.

Im folgenden wird gezeigt, daß man mit Hilfe unserer Messungen die chemische Natur der drei Störstellen bestimmen und somit das Modell weiter abrunden kann.

4.3 Natur der Störstellen

Es wurde schon mehrfach erwähnt, daß die blaue Emission bei allen Kristallen auftritt, während z. B. die grüne oder die rote Emission gelegentlich fehlen. Wir schließen daraus, daß die drei Störstellen J1, J2 und J3, deren Bedeutung für die Erklärung der blauen Emission im vorigen Kapitel dargelegt worden ist, E i g e n s t ö r s t e l l e n sind.

Die Bestrahlung unserer Kristalle mit α-Teilchen hat gezeigt (Kap. 3.31), daß sich nach einer kurzzeitigen Bestrahlung besonders die Intensität der Emissionslinien J1 und J2 ändert. Da die α-Teilchen Eigenstörstellen erzeugen, kann man auch hieraus den Schluß ziehen, daß J1, J2 und J3 Eigenstörstellen sind.

Die einfachsten Eigenstörstellen entstehen im CdS-Gitter durch S- und Cd-Lücken und durch S- und Cd-Atome auf Zwischengitterplätzen. Entsprechend der Definition der verschiedenen Störstellen von Seite 8 bilden die S-Lücken und die Cd-Zwischengitteratome Donatoren, die Cd-Lücken und die S-Zwischengitteratome dagegen Akzeptoren.

Die vier Störstellen können ionisiert oder neutral sein. Der genaue Ladungszustand bei 4,2°K und bei Anregung des Kristalles mit UV-Licht läßt sich sehr anschaulich, wenn auch etwas umständlich und vereinfachend, mit Hilfe des empirischen "Prinzips des kleinsten Zwanges" (Prinzip von LE CHATELIER) ermitteln. Der Radius des S-Atoms (1,0 Å) ist kleiner als der des S-Ions (1,8 Å), der Radius des Cd-Atoms (1,5 Å) dagegen ist größer als der des Cd-Ions (1,0 Å). Die Gitterbausteine können also ihren Radius durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen so verändern, daß sich ihr Volumen dem vorhandenen Raum, gemäß dem Prinzip von LE CHATELIER, am besten anpaßt. Befindet sich z. B. ein S-Gitterbaustein nicht auf seinem normalen Gitterplatz, sondern auf einem Zwischengitterplatz, so stört er die Symmetrie des Gitters. Als Folge unterliegt er einem "Zwang", der ihn auf seinen normalen Platz zurückzudrängen sucht. Dieser "Zwang" ist beim kleineren S-Atom geringer als beim größeren S-Ion. Ein S-Baustein auf einem Zwischengitterplatz wird daher neutral sein.

Aus entsprechenden Überlegungen folgt, daß eine S-Lücke ebenfalls neutral, ein Cd-Baustein auf einem Zwischengitterplatz und eine Cd-Lücke dagegen ionisiert sind.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Aussagen von THOMAS/HOPFIELD[27] (Fig. 37) über Ladungszustand und Art der drei Störstellen J1, J2 und J3, so ergibt sich folgende eindeutige Zuordnung :

Die Störstelle J1 entsteht durch ein S-Zwischengitteratom;
die Störstelle J2 entsteht durch eine neutrale S-Lücke;
die Störstelle J3 entsteht durch ein Cd-Zwischengitterion.

Wenn diese Identifizierung der Störstellen richtig ist, lagern sich die Freien Exzitonen nach Fig. 37 mit einem Loch an ein S-Zwischengitteratom an (J1), bzw. mit einem Elektron an eine S-Lücke (J2) oder ein Cd-Zwischengitterion (J3). Die so entstandenen molekülartigen Komplexe sind in der Fig. 38 skizziert. J3 ist einem neutralen Dona-

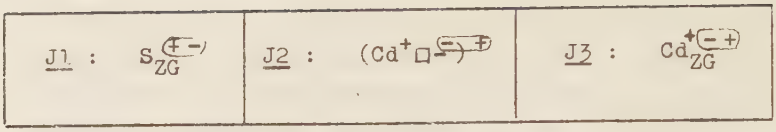


Fig. 38 Schema der drei Komplexe "Freies Exziton / Störstelle" in CdS-Kristallen. ZG ≙ Zwischengitterplatz, □ ≙ Lücke; die Exzitonen sind oval umrandet.

tor sehr ähnlich.

Um die hier vorgelegte Identifizierung der drei Störstellen mit den Messungen vergleichen zu können, die wir zur Bestimmung der Natur der Störstellen unternommen haben, wollen wir zunächst die Veränderungen betrachten, die durch eine Bestrahlung der CdS-Kristalle mit α-Teilchen im Kristallgitter hervorgerufen werden.

Es ist bekannt[106], daß α-Teilchen in Kristallen vorwiegend FRENKEL-Defekte erzeugen. (Unter einem FRENKEL-Defekt versteht man eine Lücke und ein in diese Lücke "passendes" Zwischengitteratom, das noch nicht bis zur Oberfläche diffundiert ist.) Aus Messungen, bei denen CdS-Kristalle mit Elektronen bekannter Energie bestrahlt wurden, ermittelten KULP/KELLY[107] den zur Erzeugung eines FRENKEL-Defektes notwendigen Energiebetrag zu rund 8,7 eV . Die Energie, die von den α-Teilchen maximal an die Gitterbausteine des CdS übertragen werden kann (zentraler, elastischer Stoß), beträgt nach den elementaren Stoßgesetzen :

$$E_{\alpha \rightarrow GB} = \frac{4 \cdot M_{\alpha} \cdot M_{GB}}{(M_{\alpha} + M_{GB})^2} \cdot E_{\alpha} \quad , \qquad (18)$$

mit GB ≙ Gitterbaustein und M ≙ Masse. Setzt man die entsprechenden Werte ein, so erhält man $E_{\alpha \rightarrow S} = 0{,}395 \cdot E_{\alpha}$ und $E_{\alpha \rightarrow Cd} = 0{,}133 \cdot E_{\alpha}$. E_{α} beträgt 5,30 MeV , es steht also ein Vielfaches der benötigten Energie zur Verfügung; mithin werden auch Sekundärprozesse eine wichtige Rolle spielen. Für eine genaue Betrachtung der Stöße und ihrer Folgen

müßte der Wirkungsquerschnitt der Gitterbausteine untersucht werden. Wir beschränken uns hier auf den anschaulichen Hinweis, daß die S-Ionen größer ($r = 1{,}8$ Å) und leichter ($M = 32$) sind als die Cd-Ionen ($r = 1{,}0$ Å, $M = 112$). Es werden demnach vermutlich mehr S- als Cd-Ionen verlagert.

Die Wirkung, die eine Bestrahlung der CdS-Kristalle mit α-Teilchen auf das Spektrum der blauen Emission bei $4{,}2^{\circ}K$ ausübt, ist im Kapitel 3.31 im einzelnen dargelegt worden. Wir greifen jetzt auf die Ergebnisse zurück.

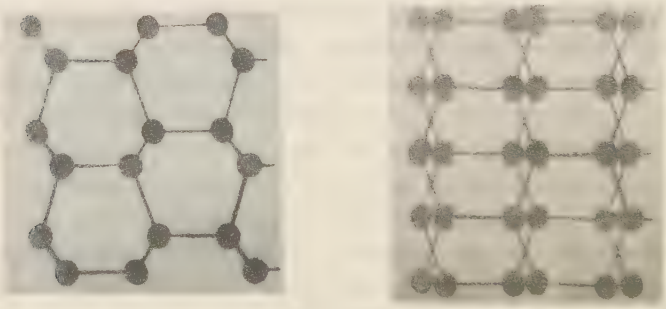
Die Intensität der Emissionslinie J2 wurde durch eine (intensive, aber) kurzzeitige Bestrahlung des Kristalles mit α-Teilchen verstärkt. Nach unserer Bestimmung der Natur der Störstellen (Fig. 38) entsteht diese Linie durch die Rekombination eines an eine S-Lücke gebundenen Exzitons. Da durch die Bestrahlung vorwiegend S-Lücken erzeugt werden, ist die Zunahme der Intensität der Linie J2 verständlich.

Die Intensität der Emissionslinie AIF nimmt nach der ersten Bestrahlung gleichfalls zu. Obwohl diese Linie durch die Vereinigung eines Freien Exzitons entsteht (vergleiche 4.21), ihre Diskussion also nicht zum Thema dieses Kapitels gehört, wollen wir die Zunahme der Linie gleich an dieser Stelle erklären: Die Linie AIF entsteht durch eine eigentlich verbotene Rekombination. Als Folge der Bestrahlung wird die Kristallsymmetrie zunehmend gestört und damit das Verbot gelockert, die Rekombination also wahrscheinlicher.

Die Intensität der Linie J1 nimmt im Gegensatz zu J2 und AIF stark ab, stärker als die aller anderen Linien. Dies Ergebnis ist zunächst überraschend. J1 entspricht nach unserer Vorstellung dem Komplex Freies Exziton / S-Zwischengitteratom (Fig. 38). Wenn durch die Bestrahlung S-Lücken erzeugt werden (siehe oben), müssen auch S-Zwischengitteratome als Partner entstehen. Eine schwache Abnahme wäre allenfalls als Folge der gestörten Kristallsymmetrie zu verstehen. Die starke Abnahme ist dagegen unverständlich.

Zur Erklärung machen wir folgende Zusatzannahme : Die α-Teilchen stoßen zwar S-Ionen von ihren normalen Gitterplätzen auf Zwischengitterplätze; diese Zwischengitteratome

werden aber durch andere α-Teilchen weitergestoßen. Im Verlauf der Bestrahlung entsteht so eine "Strömung" von S-Atomen parallel zur Strahlrichtung der α-Teilchen. KULP/KELLY[107] deuten die Ergebnisse, die sie bei einer Bestrahlung von CdS-Kristallen mit Elektronen erhalten haben, in ähnlicher Weise. Die "Strömung" der S-Atome wird dann besonders ausgeprägt sein, wenn die α-Teilchen senkrecht auf eine Kristallebene treffen, die möglichst große "Schußkanäle" bietet. Zur Veranschaulichung der "Kanäle" haben wir ein Wurtzitgitter-Modell senkrecht zur $(11\bar{2}0)$- und $(10\bar{1}0)$-Ebene im Gegenlicht fotografiert (Fig. 39). Die "Kanäle" sind



(a) (b)

Fig. 39 Gegenlicht-Fotografien eines Wurtzitgitter-Modelles senkrecht zur $(11\bar{2}0)$-Ebene (a) und senkrecht zur $(10\bar{1}0)$-Ebene (b). Die c-Achse liegt horizontal in der Papierebene. Der Fall (a) bietet den α-Teilchen größere "Schußkanäle" als der Fall (b).

auf den Fotografien deutlich zu erkennen. Die Vorstellung solcher "Kanäle" ist in der letzten Zeit von LUTZ/SIZMANN (1964)[108] entwickelt und an Hand der Überreichweiten schneller Ionen in Festkörpern bestätigt worden.

In unseren Versuchen haben wir senkrecht zur $(11\bar{2}0)$-Ebene eingestrahlt (vergleiche 3.31), also in einer Rich-

tung großer "Schußkanäle". Wir halten es daher für sehr wahrscheinlich, daß die S-Zwischengitteratome im Verlauf der Bestrahlung mit α-Teilchen aus der Kristallschicht weggestoßen wurden, die die α-Teilchen durchdringen konnten. In Anbetracht der geringen Reichweite der α-Teilchen ist diese Schicht vermutlich dieselbe, in der die blaue Emission durch das UV-Licht angeregt wird.

Da wir die Störstelle J1 mit einem S-Zwischengitteratom gleichgesetzt haben, ist nunmehr auch die Abnahme der Intensität der Emissionslinie J1 nach der Bestrahlung verständlich.

KULP/KELLY[107] erklären die Entstehung der grünen Emission gleichfalls mit Hilfe eines S-Zwischengitteratoms. Hiernach müßten die blaue Linie J1 und die grüne Emission stets gleichzeitig auftreten oder fehlen, wie es PEDROTTI/REYNOLDS[60] an ihren Kristallen auch beobachtet haben. An einigen unserer Kristalle konnten wir jedoch die Linie J1 nachweisen, obwohl die Kristalle kein grünes Licht emittierten (4,2°K) (Fig. 13). HALSTED/SEGALL[91] vermuten, daß das Leuchtzentrum der grünen Emission ein ionisierter Akzeptor ist. Da die Störstelle J1 ein neutraler Akzeptor ist, nehmen wir an, daß die Störstelle, die die grüne Emission verursacht, ein S-Zwischengitterion ist.

Zur Ergänzung unserer Bestimmung der Natur der Störstellen, wollen wir noch ihre energetische Lage in der verbotenen Zone abschätzen. PIPER/HALSTED[109] haben für einen neutralen Donator, dem der Komplex Cd-Zwischengitterion / Freies Exziton sehr ähnlich ist, eine Haftstellentiefe von rund 32 meV ermittelt. Die Bindungsenergie des Freien Exzitons (28 meV) und seine Bindungsenergie an die Störstelle J3 (4 meV) ergeben zusammen gerade diesen Wert. Für ein S-Zwischengitteratom (J1) hat NIEKISCH[110] eine Tiefe von rund 120 meV bestimmt. Vergleicht man die Bindungsenergien der Freien Exzitonen an die drei Störstellen J1, J2 und J3 (18, 8, 4 meV) mit ihren vermutlichen Haftstellentiefen (120, unbekannt, 32 meV), so könnte man J2 einen Wert von rund 65 meV zuordnen.

4.4 Temperaturabhängigkeit der Exzitonen-Lumineszenz

Unsere Messungen im Kapitel 3.4 haben gezeigt, daß eine Erhöhung der Temperatur von 4,2°K auf 295°K das Spektrum der Exzitonen-Lumineszenz in drei Punkten verändert :

(1) Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien untereinander bleiben nicht gleich.

(2) Die linienhafte Struktur geht allmählich in eine breite Bande über.

(3) Die spektrale Lage der Emission verschiebt sich vom blauen zum grünen Teil des Spektrums.

KULP/DETWEILER/ANDERS[112] haben sich ebenfalls mit der Temperaturabhängigkeit der Exzitonen-Lumineszenz beschäftigt. Die Ergebnisse, die sie Ende 1963 veröffentlicht haben, stimmen im wesentlichen mit unseren überein. Wir wollen im folgenden versuchen, die "Rotverschiebung" der Lumineszenz theoretisch zu deuten.

Die Verringerung des Bandabstandes mit steigender Temperatur ist beim CdS seit längerem bekannt[28]. Die entsprechende Verschiebung der Absorptionskante ist eingehend untersucht worden, z.B.[89]. SEIWERT[111] hat gezeigt, daß man höchstens 1/6 der beobachteten Verschiebung auf die durch die Erwärmung verursachte Gitterausdehnung zurückführen kann. Die Veränderung des Bandabstandes muß also noch anderen Einflüssen unterliegen. Wir nehmen zunächst an, daß die Verschiebung der Emissions linien, bzw. -bande parallel zu dieser Änderung erfolgt; mit anderen Worten : wir sehen die Ionisierungsenergie der Exzitonen als temperaturunabhängig an.

Nach FAN[90] wird der Bandabstand polarer Kristalle vor allem von der Polarisation des Gitters durch die longitudinalen optischen Phononen beeinflußt. Er leitet für die temperaturabhängige Verringerung des Bandabstandes ΔE_{LV} die Beziehung ab :

$$\Delta E_{LV} = - \frac{(e \cdot e^*)^2 \cdot (m_E^{*1/2} + m_L^{*1/2})}{M\, a^3 \cdot \nu\, (2h \cdot \nu)^{1/2}} \cdot (1 - e^{-h \cdot \nu / kT})^{-1} \quad (19)$$

Hierin bezeichnen e die Elementarladung, e* die effektive Ladung, m_E^* , bzw. m_L^* die effektiven Massen von Elektron und Loch, a den mittleren Ionenabstand, M die reduzierte Masse der Gitterbausteine und ν die Frequenz des longitudinalen optischen Phonons; h, k und T haben die übliche Bedeutung.

Mit $e^* = 0{,}72\ e$ [113], $m_E^* = 0{,}2 \cdot m_o$ und $m_L^* = 0{,}7 \cdot m_o$ [24], $\nu = 9{,}24\ 10^{12}\ s^{-1}$ (aus $h \cdot \nu = 38$ meV) und $a = 2{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm erhält man :

$$\Delta E_{LV} = -\ 0{,}306 \cdot (1 - e^{-443/T})^{-1} \left[eV\right] . \qquad (19a)$$

Wendet man (19 a) auf die Veränderung der Photonenenergie des Exzitons AI an, so ergibt sich :

$$E_{AI}(T) = 2{,}554 - 0{,}306\ (e^{443/T} - 1)^{-1} \left[eV\right] , \qquad (20)$$

mit $E_{AI}(4{,}2^{\circ}K) = 2{,}554$ eV . Die Kurve $E_{AI}(T)$ ist in Fig. 27 strichpunktiert eingezeichnet. Sie gibt die Verschiebung der Meßpunkte AI noch nicht richtig wieder. Die Meßpunkte AI-LO und AI-2LO liegen dagegen sehr gut auf den Kurven $E_{AI}(T) - LO$ und $E_{AI}(T) - 2LO$.

Für die Kurve, die die Meßpunkte AI verbinden soll, machen wir (nach einem Vorschlag von Herrn Dr. C.E. BLEIL) den allgemeinen Ansatz :

$$E_{AI}^*(T) = E_{AI}(T) - D(T) . \qquad (21)$$

Man kann vermuten, daß D(T) den Einfluß der akustischen Phononen auf die Verschiebung der Emission enthält, der bei steigenden Temperaturen nicht mehr vernachlässigt werden darf, aber in den bisherigen Ableitungen noch nicht berücksichtigt worden ist. Wir setzen daher

$$D(T) = C \cdot e^{-E_{Ph}/kT} \left[eV\right] , \qquad (22)$$

wobei C eine Konstante und E_{Ph} die Energie eines akustischen

Phonons bezeichnen. Mit C = 0,111 und $E_{Ph} = E_{LA} = 0{,}019\,eV$[114] (LA ≙ longitudinal akustisch) wird

$$D(T) = 0{,}111 \cdot e^{-220/T} \quad [eV] \qquad (22\,a)$$

und damit schließlich

$$E^*_{AI}(T) = 2{,}554 - 0{,}306\,(e^{443/T} - 1)^{-1} - 0{,}111 \cdot e^{-220/T} \quad [eV]. \qquad (21\,a)$$

Die ausgezogene Kurve, die in Fig. 27 die Meßpunkte AI verbindet, stellt diese Gleichung (21 a) dar.

Die restlose theoretische Durchleuchtung von (21 a) steht noch aus. So ist z. B. zu klären, welcher genaue Wert für a anstelle des von uns verwendeten mittleren Ionenradius einzusetzen ist. Auch die Auswahl gerade des LA-Phonons ist nicht genügend begründet. (Es ist wahrscheinlich ein Zufall, daß Gleichung (22 a) unverändert bleibt, wenn man für E_{LA} den Wert des Abstandes der beiden oberen Valenzbänder bei 295°K von S. 60 einsetzt.) Insbesondere ist der Faktor C rein empirisch bestimmt worden.

Wir deuten die Veränderung des Bandabstandes mit steigender Temperatur und die damit zusammenhängende "Rotverschiebung" der Exzitonen-Lumineszenz vorläufig folgendermaßen:

(1) Der wahre Abstand zwischen dem Leitungs- und dem Valenzband E_{LV} entspricht dem Grenzwert der Exzitonenniveaus für $n = \infty$. Er ist in Fig. 27 angedeutet.

(2) Bei sehr tiefen Temperaturen (4,2°K) können die Exzitonen sowohl im Absorptions- als auch im Reflexions- und Emissionsspektrum beobachtet und damit der wahre Bandabstand bestimmt werden. Mit steigender Temperatur tritt eine Wechselwirkung ein zwischen den Photonen und Elektronen, bzw. Exzitonen einerseits und den Phononen andererseits. (Die Zahl der Phononen nimmt zu.)

(3) Im Temperaturbereich um 80°K hat sich die Absorptionskante bereits bis zur langwelligen Seite der Exzitonen vorgeschoben, so daß diese im Absorptionsspektrum nicht mehr zu sehen sind. Nach THOMAS/HOPFIELD/POWER[115] ent-

steht die Kante durch die Absorption von Photonen, die zusammen mit einem LO-Phonon aus dem Gitter die Exzitonen erzeugen. Aus der spektralen Lage der Absorptionskante kann man also nur einen effektiven Bandabstand E^*_{LV} ermitteln. Den wahren Bandabstand kann man jedoch auch in diesem Temperaturbereich mit Hilfe der Exzitonen bestimmen, da sie im Reflexions- und Emissionsspektrum noch deutlich zu identifizieren sind. Es ergibt sich (siehe Tab. 26) : $E_{LV\perp} = 2{,}571$ eV und $E_{LV\parallel} = 2{,}587$ eV ($\vec{k} = 0$), $T = 77{,}3^{\circ}K$) . Der Bandabstand ist also im Vergleich zu $4{,}2^{\circ}K$ (Fig. 36) um rund 10 meV kleiner geworden.

(4) Von etwa $90^{\circ}K$ an ist die Lage der Exzitonen im Reflexions- und Emissionsspektrum deutlich verschieden (vergleiche Fig. 27). Wir vermuten, daß die gestrichelte Kurve (Reflexion) der Veränderung des wahren Bandabstandes entspricht. Die Reflexionsanomalien sind nur bis zu einer Temperatur von rund $150^{\circ}K$ im Spektrum zu erkennen, so daß man den wahren Bandabstand mit ihrer Hilfe für noch höhere Temperaturen nicht mehr bestimmen kann.

(5) Die verhältnismäßig starke Verringerung des Bandabstandes führen wir auf die Polarisationswirkung der Phononen zurück. Die Polarisation des Gitters ist der Differenz der Amplituden der Gitterbausteine proportional[90]. Bei optisch aktiven Schwingungen sind die Amplituden den Massen der Ionen umgekehrt proportional; für CdS gilt demnach :

$$A_S = -3{,}5\, A_{Cd} \quad , \qquad (23)$$

wobei A die Amplitude bezeichnet. Da sich die Valenzelektronen im Mittel vorwiegend bei den S-Ionen aufhalten (vergleiche 4.1), diese aber in erster Linie die Polarisation des Gitters und damit die Verringerung des Bandabstandes verursachen, nehmen wir an, daß die Verringerung vor allem durch eine Verschiebung des oberen Randes des Valenzbandes zustande kommt. PARK/REYNOLDS[116]

erhalten auf Grund anderer Überlegungen das gleiche Ergebnis.

(6) Aus (4) und Fig. 27 folgt, daß die Photonenenergie der Exzitonen-Vernichtungsstrahlung schneller abnimmt als der Bandabstand. Wir vermuten, daß die Photonen der Vernichtungsstrahlung den Kristall nicht sofort verlassen, sondern zunächst erneut ein Exziton erzeugen, das bei seiner Vernichtung wieder ein Photon abgibt usw., bis schließlich ein Photon die Kristalloberfläche erreicht und den Kristall verläßt. Im Verlauf dieses Vorganges wird durch die Wechselwirkung mit den akustischen Phononen (Gleichung 21a) Energie an das Gitter abgegeben.

(7) Der Abstand der beiden oberen Valenzbänder beträgt bei 295°K rund 19 meV (S. 60), er ist also größer als bei 4,2°K (Fig. 36). MÜLLER/SELIGER[117] ermittelten aus ihren Messungen des FARADAY-Effektes einen Wert von (295°K) 20 meV. Auch die Untersuchungen von GUTSCHE[118] zur Druckabhängigkeit des Bandabstandes deuten auf eine Zunahme des Abstandes der oberen Valenzbänder hin. Der Abstand zwischen Leitungs- und Valenzband läßt sich bei 295°K nicht mehr mit Hilfe der Exzitonen bestimmen, da das dritte Glied der Gleichung (21a) noch nicht als theoretisch gesichert angesehen werden kann. Man kann den Wert jedoch folgendermaßen abschätzen: Die lineare Verlängerung der gestrichelten Kurve der Fig. 27 (Reflexion) trifft bei 295°K die Ordinate bei rund 5030 Å. SHALIMOVA/PIROGOVA[119] haben die Temperaturabhängigkeit verschiedener Absorptionsbanden polykristalliner CdS-Schichten zwischen 77,3°K und 295°K untersucht. Eine der Banden, die man bei tiefen Temperaturen mit AI gleichsetzen könnte, liegt bei 295°K bei rund 5025 Å (gemittelt). Im gleichen Spektralbereich fanden GOBRECHT/BARTSCHAT[120] ein Maximum der Fotoleitung für E ⊥ c bei 5040 Å und für E ∥ c bei 5000 Å (2,460 bzw. 2,479 eV). Ohne diese Messungen hier im einzelnen zu diskutieren, nehmen wir sie doch als Grundlage, den Wert des wahren Bandabstandes bei 295°K auf 2,460eV abzuschätzen.

(8) Die spektrale Lage des Maximums der Exzitonen-Lumineszenz bei 295°K ist nicht bei allen Kristallen gleich (vergleiche Tab. 29 , S. 60). In der Gleichung (21 a) kommt das in einem verschiedenen Wert der Konstante C zum Ausdruck. Es könnte sein, daß die von Kristall zu Kristall wechselnde Dichte und/oder Art der Störstellen hierfür verantwortlich ist.

5. Zusammenfassung

Zur Untersuchung optischer Eigenschaften von Kristallen bei tiefen Temperaturen wurde zunächst ein Helium-Kryostat und das notwendige Zubehör entworfen und gebaut.

Das allgemeine Ziel der Arbeit bestand darin, mit dieser Apparatur das Linien-Spektrum von CdS-Kristallen zu prüfen und zu deuten. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt :

(1) Alle uns bekannten Angaben über die spektrale Lage der (blauen) Emissionslinien von CdS-Kristallen bei tiefen Temperaturen wurden in einer Tabelle zusammengefaßt, durch eigene Messungen bestätigt und durch den Nachweis zehn neuer Linien ergänzt.

(2) Auf Grund eines Vergleiches mit dem Reflexions- und Absorptionsspektrum und unter Hinzuziehung der neu gefundenen Linien konnten alle Linien einheitlich erklärt werden; hierbei wird, im Gegensatz zu bisherigen Vorschlägen, nur das longitudinale optische Phonon verwendet.

(3) Die Deutung stützt sich auf ein Modell von THOMAS/HOPFIELD, das bestätigt und ergänzt wurde. Hiernach entstehen die Linienspektren des CdS durch Freie und Gebundene Exzitonen, sowie durch deren Wechselwirkung mit den LO-Phononen. Die Freien Exzitonen gliedern sich in drei Serien A, B und C. Sie unterscheiden sich dadurch, daß das Loch jeweils einem der drei Valenzbänder angehört. Die A-Serie ist wie das oberste Valenzband mit $E \perp c$ polarisiert, die beiden anderen Serien sind unpolarisiert. Die Freien Exzitonen entstehen oder zerstrahlen bei $\vec{k} = 0$. Von der A-Serie sind die Linien $n = 1$ bis 4, von der B-Serie die Linien $n = 1$ und 2 und von der C-Serie nur die Linie $n = 1$ beobachtet worden.
Wir haben mit Hilfe der neu gefundenen Emissionslinien bestätigen (bzw. geringfügig korrigieren) können, daß die Bindungsenergie der Freien Exzitonen 28 meV , ihr Radius $29 \cdot n^2$ Å und ihre reduzierte effektive Masse $0{,}16\, m_0$ beträgt.($4{,}2^\circ$K).

(4) Die Freien Exzitonen lagern sich molekülartig an drei

Störstellen J1, J2 und J3 an (Gebundene Exzitonen). Die Bindungsenergie ergibt sich aus der Verschiebung der entsprechenden Linien zu rund 18, 8 und 4 meV . Wir haben die Störstellen als ein S-Zwischengitteratom (J1), eine S-Lücke (J2) und ein Cd-Zwischengitterion (J3) identifiziert. Mit dieser Bestimmung der Natur der Störstellen ließen sich die Veränderungen erklären, die im Emissionsspektrum eines CdS-Kristalles nach dessen Bestrahlung mit α-Teilchen auftraten.

(5) Es wurde gezeigt, daß sich die spektrale Lage der Exzitonen-Lumineszenz bei einer Temperaturerhöhung vom blauen (4,2°K) zum grünen Bereich des Spektrums verschiebt. Die linienhafte Struktur geht dabei in einer breiten Bande völlig auf. Die Verschiebung konnte durch die Anwendung und Ergänzung einer Theorie von FAN quantitativ beschrieben werden. Die temperaturabhängige Veränderung des Bandabstandes wurde gleichfalls diskutiert. Der Abstand der beiden oberen Valenzbänder erhöht sich von 15 meV bei 4,2°K auf 19 meV bei 295°K.

(6) Alle Versuche, bei 4,2°K und 77,3°K eine blaue Anti-STOKES-Lumineszenz anzuregen, hatten ein negatives Ergebnis.

(7) In der grünen Kantenemission wurden bei 4,2°K drei Serien nachgewiesen und die genaue spektrale Lage der Banden der grünen Anti-STOKES-Lumineszenz bestimmt. Die grüne Emission entsteht nach einem anderen Mechanismus als die blaue Emission. Das Leuchtzentrum der grünen Emission besteht wahrscheinlich aus einem S-Zwischenion.

6. Literaturverzeichnis

1) E. J. Adirowitsch, "Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle", Akademie-Verlag, Berlin, 1953, zitiert Wawilow auf S. 2
2) F. Fritz, "Leuchtfarben", Verlag Bodenbender, Berlin, 1940, S. 13 - 31 (Geschichte der Phosphore)
3) E. Spenke, "Elektronische Halbleiter", Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1956
4) F. Hund, "Theorie des Aufbaus der Materie", Teubner-Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1961
5) A. Speiser, "Theorie der Gruppen endlicher Ordnung", Birkhäuser-Verlag, Basel, 1956
6) H. Jones, "The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals", North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1960
7) W. Schottky, F. F. Stöckmann, "Halbleiterprobleme", Band 1, S. 80 , F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1954
8) H. Haken, Fortschr. Physik 6, 271 (1958)
9) H. Haken, "Halbleiterprobleme", Band 4, 1 (1958)
10) T. Muto et al., Suppl. Progr. theoret. Physics 12 (1959)
11) S. Nikitine, "Progress in Semiconductors" 6, 233 (1962)
12) R. S. Knox, "Theory of Excitons", Sol. State Physics, Suppl. 5, 1963, Acad. Press, New York / London
13) V. M. Agranovic, V. L. Ginzburg, Fortschr. Physik 11, 163 (1963)
14) J. J. Hopfield, Phys. Rev. 112, 1555 (1958)
15) S. J. Pekar, siehe unter 11), S. 268
16) N. F. Mott, R. W. Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals", Clarendon Press, Oxford, 1950
17) J. Frenkel, Phys. Rev. 37, 17 und 1276 (1931)
18) M. Hayashi, K. Katzuki, J. phys. Soc. Japan 5, 380 (1950) und 7, 599 (1952)
19) E. F. Gross, N. A. Karryev, C. R. Acad. Sci. URSS 84, 261 und 471 (1952)
20) G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937)
21) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A, 167, 384 (1938)
22) J. J. Hopfield, J. Phys. Chem. Sol. 15, 97 (1960)

23) J.J. Hopfield, J. appl. Phys. 32, 2277 (1961)
24) J.J. Hopfield, D.G. Thomas, Phys. Rev. 122, 35 (1961)
25) R.G. Wheeler, J.O. Dimmock, Phys. Rev. 125, 1805 (1962)
26) D.G. Thomas, J.J. Hopfield, Phys. Rev. 116, 573 (1959)
27) dto., Phys. Rev. 128, 2135 (1962)
28) Gmelin, "Handbuch d. anorg. Chemie", 33, 584 (1959) Chemie-Verlag, Weinheim
29) F. Stromeyer, Schweig. J. 21, 297 (1817)
30) E. Schüler, Ann. Chem. Pharm. 16, 34 (1853)
31) R. Lorenz, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 1501 (1891)
32) R. Frerichs, Naturwiss. 33, 281 (1946)
33) I. Broser, R. Warminsky, Deutsches Bundespatent, Nr. 814193 (1951)
34) J. Lambe, C.C. Klick, "Progress in Semiconductors" 3, 181 (1958)
35) A. Pochettino, Z. Kristallogr. Min. 51, 113 (1912)
36) J. Fassbender, Naturwiss. 34, 212 (1947)
37) C.C. Klick, J. opt. Soc. America 41, 816 (1951)
38) C. Wendel, Fortschr. Physik 1, 45 (1953/54)
39) L.R. Furlong, C.F. Ravilious, Phys. Rev. 98, 954 (1955)
40) A.A. Vuylsteke, Y.T. Sihvonen, Phys. Rev. 113, 40 (1959)
41) Y.T. Sihvonen, D.R. Boyd, C.D. Woelke, Phys. Rev. 113, 965 (1959)
42) T. Koda, M. Kamiyama, J. appl. Phys. (Jap.) 28, 535 (1959)
43) D.C. Reynolds, Phys. Rev. 118, 478 (1960)
44) G. Diemer, Philips Res. Rep. 9, 109 (1954)
45) R.W. Smith, Phys. Rev. 105, 900 (1957)
46) H. Yamashita, S. Ibuki, M. Yoshizawa, H. Komiya, J. phys. Soc. Japan 15, 2366 (1960)
47) H. Komiya, S. Ibuki, H. Yamashita, "Luminescence of Organic and Inorganic Materials", Internat. Conf., New York University, (H.P. Kallmann) 1962, S. 523
48) E. Maruyama, J. phys. Soc. Japan 16, 2341 (1961)

49) C.E. Bleil, D.D. Snyder, Y.T. Sihvonen, Phys. Rev. 111, 1522 (1958)
50) C.E. Bleil, D.D. Snyder, J. appl. Phys. 30, 1699 (1959)
51) F. Gans, C. R. Acad. Sci. (Paris) 252, 1821 (1960)
52) F. Bombré, F. Gans, C. R. Acad. Sci. (Paris) 252, 2209 (1961)
53) F.A. Kröger, Physica 7, 1 (1940)
54) C.C. Klick, Phys. Rev. 89, 274 (1953)
55) L.R. Furlong, Phys. Rev. 95, 1086 (1954)
56) E. Grillot, M. Bancie-Grillot, phys. stat. sol. 3, 229 (1963)
57) E.F. Gross, M.A. Yakobson, Sov. Phys. Techn. Phys. 1, 1340 (1956)
58) G. Diemer, G.J. van Gurp, H.J.G. Meyer, Physica 23, 987 (1957)
59) V.V. Eremenko, Optika i Spektroskopia (russ.) 4, 348 (1958)
60) L.S. Pedrotti, D.C. Reynolds, Phys. Rev. 119, 1897 (1960)
61) dto., Phys. Rev. 120, 1664 (1960)
62) I. Broser, R. Broser-Warminsky, H.-J. Schulz, Proc. Internat. Conf. Semicond., Prag, 1960, S. 771
63) I. Broser, R. Broser-Warminsky, G. Klipping, R. Rass, H.-J. Schulz, J. Phys. Chem. Sol. 22, 213 (1961)
64) E.F. Gross, V.V. Sobolev, Sov. Phys. Dokl. 5, 735 (1961)
65) H. Friedrich, Z. Naturforschg. 16 a , 1106 (1961)
66) C.W. Litton, D.C. Reynolds, Phys. Rev. 125, 516 (1962)
67) K.W. Böer, H.-J. Hänsch, H. Obernik, phys. stat. sol. 1, 352 (1961)
68) E. Gutsche, H.-J. Hänsch, H. Lange, phys. stat. sol. 2, K 304 (1962)
69) dto., phys. stat. sol. 3, 106 (1963)
70) R.J. Collins, J. appl. Phys. 30, 1135 (1959)
71) M. Balkanski, F. Gans, siehe 47), S. 318

72) F. Bombré, F. Gans, C. R. Acad. Sci. (Paris) 254, 4004 (1962)
73) dto., J. Physique Rad. 24, 143 (1963)
74) R.E. Halsted, E.F. Apple, J.S. Prener, Phys. Rev. Let. 2, 420 (1959)
75) M. Bancie-Grillot, E.F. Gross, E. Grillot, B.S. Razbirin, C. R. Acad. Sci. (Paris) 250, 2868 (1960)
76) F.A. Kröger, H.J.G. Meyer, Physica 20, 1149 (1954)
77) E.F. Gross, Sov. Phys. USPEKHI 5, 195 (1962)
78) I. Broser, R. Rass, Phys. Verhandl. (Hauptausg.) 14, 179 (1963)
79) R. Plank, "Handbuch der Kältetechnik", Springer-Verlag, Berlin / Göttigen / Heidelberg, 12 Bände, ab 1954
80) C.F. Gorter, "Progress in Low Temperature Physics", North-Holland Publishing Company, Amsterdam, ab 1955
81) K. Mendelssohn, "Progress in Crypgenics", Heywood u. Co., London, ab 1959
82) R.B. Scott, "Cryogenic Engineering", van Norstrand, Princeton, 1959
83) G. Klipping, R. Rass, Kältetechnik 13, 283 (1961)
84) K.H. Jost, Z. Naturforschg. 9a, 435 (1954)
85) E.F. Gross, B.S. Razbirin, Sov. Phys. Techn. Phys. 2, 2014 (1957)
86) dto., Sov. Phys. Techn. Phys. 3, 212 (1958)
87) E.F. Gross, B.S. Razbirin, V.I. Sokolov, Sov. Phys. Sol. State 4, 2685 (1963)
88) H. Gobrecht, A. Bartschat, Z. Physik 156, 131 (1959)
89) D. Dutton, Phys. Rev. 112, 785 (1958)
90) M.Y. Fan, Phys. Rev. 82, 900 (1951)
91) R.E. Halsted, B. Segall, Phys. Rev. Let. 10, 392 (1963)
92) J.L. Birman, Phys. Rev. Let. 2, 157 (1959), Phys. Rev. 114, 1490 (1959)
93) M. Balkanski, J. des Cloizeaux, J. Physique Rad. 21, 825 (1960)
94) F.L. Pedrotti, J.C. Reynolds, Phys. Rev. 127, 1584 (1962)
95) V.V. Sobolev, Sov. Phys. Dokl. 8, 996 (1964)

96) E.F. Gross, M.A. Yakobson, ZTF 25, 364 (1955), russ.
97) E.F. Gross, B.S. Razbirin, S.A. Permogorov, Sov. Phys. Sol. State 7, 1011 (1963)
98) Z.I. Kiriashkina, F.M. Popov, D.N. Bilenko, V.I. Kiriashkin, Sov. Phys. Techn. Phys. 2, 69 (1957)
99) F.A. Kröger, H.J. Vink, J. Volger, Physica 20, 1095 (1954)
100) C. Reuber, Phys. Verhandl. 2, 390 (1962)
101) K. Sawamoto, J. phys. Soc. Japan 18, 1224 (1963)
102) R.A. Satten, S. Nikitine, Physik kondens. Materie 1, 394 (1963)
103) C.E. Bleil, I. Broser, J. Phys. Chem. Sol. 25, 11 (1964)
104) M.A. Lampert, Phys. Rev. Let. 1, 450 (1958)
105) J.R. Haynes, Phys. Rev. Let. 4, 361 (1960)
106) N. Riehl, Dechema-Monographien, Band 45
107) B.A. Kulp, R.H. Kelly, J. appl. Phys. 31, 1057 (1960)
108) H. Lutz, R. Sizmann, Z. Naturforschg. 19 a, (1964)
109) W.W. Piper, R.E. Halsted, Proc. Internat. Conf. Semicond. Physics, Prag, 1960, S. 1046
110) E.A. Niekisch, Z. phys. Chem. (Leipzig) 217, 110 (1961)
111) R. Seiwert, Ann. Physik 4 (6), 241 (1949)
112) B.A. Kulp, R.M, Detweiler, W.A. Anders, Phys. Rev. 131, 2036 (1963)
113) F. Keffer, J. Chem. Physics 33, 1267 (1960)
114) R. Marshall, S.S. Mitra, Phys. Rev. 134 A, 1019 (1964)
115) D.G. Thomas, J.J. Hopfield, M. Power, Phys. Rev. 119, 570 (1960)
116) Y.S. Park, D.C. Reynolds, Phys. Rev. 132, 2450 (1963)
117) H.K. Müller, H. Seliger, Phys. Verhandl. 4, 228 (1964)
118) E. Gutsche, phys. stat. sol. 1, 716 (1961)
119) K.V. Shalimova, N.V. Pirogova, Proc. Acad. Sci. USSR, phys. chem. Sec. 139, 599 (1961)
120) H. Gobrecht, A. Bartschat, Z. Physik 136, 224 (1953)
121) H. Friedrich, phys. stat. sol. 3, K 56 (1963)

7. Nachtrag bei Drucklegung

Als Ergänzung zur vorliegenden Arbeit, die im Juli 1964 eingereicht wurde, seien hier noch einige Tatsachen, bzw. neuere Arbeiten angeführt, die uns erst später bekannt wurden.

R. BRAUNSTEIN und N. OCKMAN (Phys. Rev. 134 A, 499, 1964) ist es gelungen, die Exzitonenlumineszenz auch mit dem langwelligeren Licht eines Rubin-Lasers (6943 Å) anzuregen.

Die Temperaturabhängigkeit der Exzitonenlumineszenz wurde von R.E. HALSTED, M. AVEN und H.D. COGHILL (Am. Phys. Soc. Bull. 8, 542, 1963) sowie, sehr ausführlich, von O. GOEDE und E. GUTSCHE (phys. stat. sol. 6, 511, 1964) behandelt.

D.C. REYNOLDS / C.W. LITTON (Phys. Rev. 132, 1023, 1964) unterscheiden im Emissionsspektrum von CdS-Kristallen bei 1,2°K die Linien J2 (4867 Å), J5 (4869 Å), J6 (5069 Å) und J7 (5085 Å). J6 und J7 sind in der Absorption nicht zu beobachten. Bei 77,3°K wurden folgende Linien für die Emission angegeben : C.E. BLEIL / I. BROSER (Phys. Semicond., Proc. 7th Internat. Conf. Paris 1964, S. 897) 4877, 4923, 5009, 5077; H. FRIEDRICH (phys. stat. sol. 5, K27, 1964) 4835, 4846,4854, 4869, 4875, 4885, 4923, 5011 (alle Angaben in Å). R.H. Bube / L.A. BARTON (RCA Rev. 20, 564, 1959) haben bei 295°K in der Emission zwei Banden gefunden bei 5110 und 5310 Å).

E.F. GROSS, B.S. RAZBIRIN / S.A. PERMOGOROV (phys. stat. sol. 9, K64, 1965) stellten für die grüne Kantenemission bei 4,2°K eine intensitätsabhängigge spektrale Verschiebung fest. Ihre Beobachtungen bestätigen zum Teil unsere Angaben hierzu und legen eine entsprechende Deutung der von uns gemessenen langwelligen Verschiebung der ASL nahe.

V.V. SOBOLEV (Sov. Phys. Sol. St.6, 697,1964) bestätigt in einer Arbeit über die Struktur des Valenzbandes von II-VI - Verbindungen für CdS das Modell von HOPFIELD.

Die Vorstellung von "Schußkanälen" , die von uns im Zusammenhang mit der Bestrahlung von CdS-Kristallen mit α-Teilchen dargelegt wurde , ist bereits von W.H. BRAGG (Nature 90, 219, 1912) und J. STARK (Phys. Z. 13, (2) 973, 1912) entwickelt worden.

Die Identifizierung der Störstellen kann, mit dem gleichen Ergebnis wie in 4.3, auch auf eine andere Art vorgenom-

men werden: Berücksichtigt man, daß die Störstelle J1 ein neutraler Akzeptor ist[27] und die Linie J1 mit der grünen Kantenemission[60], diese aber mit einem S-Baustein auf Zwischengitterplatz zusammenhängt [107], so kann man die Störstelle J1 mit einem S-Atom auf Zwischengitterplatz identifizieren. Erklärt man weiterhin die grüne Kantenemission durch den Übergang von Elektronen aus dem Leitungsband oder einer flachen Haftstelle in diesen neutralen Akzeptor, so ergibt sich der Abstand dieses Terms vom Valenzband zu rund 170 meV (oder etwas geringer). R.E. HALSTED / M. AVEN (Phys. Rev. Let. 14, 64, 1965) haben bereits auf diese Übereinstimmung mit der "HAYNESschen Regel" für Akzeptoren in CdS hingewiesen. (17,7 : 170 ≈ 0,1) . Es sei hier noch angefügt, daß der von M.R. LORENZ / H.H. WOODBURY (Phys. Rev. Let. 10,215, 1963) ermittelte doppelt-ionisierte Akzeptor im CdTe, bzw. CdS (56; bzw. 90meV unter dem Leitungsband) auf ein S-Zwischengitterion zurückgeführt werden kann. Auch die Terme, die NIEKISCH[110] einer S-Lücke zuordnet, könnten von der gleichen Störstelle verursacht werden.

THOMAS / HOPFIELD verbinden die Störstelle J3 mit einem neutralen Donator, dessen Term 32 meV unter dem Leitungsband liegt[27]. Diesen Donator kann man mit einem Cd_{ZG}-Atom identifizieren,* daß sich ein entsprechender Term im CdTe (DE NOBEL, Philips Res. Rep. 14, 430, 1959) 20 meV unter dem Leitungsband parallel zum Bandabstand vom CdTe zum CdS verschiebt, wie es für den doppelt-ionisierten Akzeptor (s. o.) offensichtlich der Fall ist. Der ionisierte Donator Cd^{+}_{ZG} hat nach NIEKISCH[110] eine Termtiefe von rund 400 meV .

Nach KRÖGER (The Chemistry of Imperfect Crystals, 1964, S. 685) läßt sich die Termtiefe einer neutralen S-Lücke auf rund 65 meV abschätzen. Identifiziert man den neutralen Donator J2 mit dieser Störstelle, so gilt auch hier wieder die "HAYNESsche Regel" (8 : 65 ≈ 0,12). KLEIN (J. Phys. Chem. Sol. 26, 1965, im Druck) beobachtete am ZnS vier gebundene Exzitonen mit Anlagerungsenergien $E_{St}(J1) = 31$ meV und $E_{St}(J2) = 24$meV. Die Ionisierungsenergie $E_i(J1)$, die Differenz des Bandabstandes und der Null-Phononen-Bande der Kantenemission, beträgt rund 300 meV , so daß wieder gilt : $E_{St}/E_i(J1) \approx 0,1$. Identifi-

*wenn man annimmt,

ziert man auch beim ZnS die Störstelle J2 mit einer S-Lücke und schätzt wieder nach KRÖGER (s.o. S. 689) $E_i(J2)$ auf 200-250 meV ab, so gilt erneut $E_{St}/E_i(J2_{ZnS}) \approx 0{,}1$.

Zum Schluß sei noch auf eine Arbeit von THOMAS/HOPFIELD/COLBOW (Radiative Recombination in Semicond., 7th Internat. Conf. Paris 1964, S. 64) hingewiesen, in der die grüne Kantenemission als Paarspektrum gedeutet wird. Wenn unsere Identifizierung richtig ist, könnte es sich bei diesem Paar um S_{ZG}-Cd_{ZG} handeln. Analog läßt sich auch die rote Emission bei 7200 Å (1,725 eV) als Elektronenübergang zwischen einer neutralen S-Lücke (rund 65 meV) und einer neutralen Cd-Lücke (rund 790 meV [110]) erklären.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeitvon September 1959 bis Juli 1964 im Institut für Elektronenmikroskopie am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, angefertigt. Herrn Prof. Dr. Ernst Ruska danke ich für die Leitung und stetige Förderung, Herrn Prof. Dr. Immanuel Broser für die Stellung der Aufgabe sowie für seine ständige Fürsorge und hilfsbereite Anteilnahme am Fortgang der Arbeit.

Der Arbeitsplatz und die notwendigen Geräte wurden von der Max-Planck-Gesellschaft und aus ERP-Mitteln bereitgestellt. Die mühsame Aufgabe der Heliumverflüssigung lag in den Händen der Mitarbeiter des Tieftemperaturlabors des Fritz-Haber-Institutes unter der Leitung von Herrn Dr. Klipping. Sie haben die Arbeit auf dem Gebiet der Tieftemperaturtechnik mit Rat und Tat unterstützt. Die Kristalle stellte Frau Dr. Broser-Warminsky in reicher Auswahl zur Verfügung. Frau Dr. d'Ans erlaubte die Benutzung eines Fotometers, Herr Dr. Dietrich einer Röntgen-Kamera zur Bestimmung der Kristallstruktur und Herr Dr. Klein eines Kryostateinsatzes zur Einstellung von Zwischentemperaturen. Für ihr freundliches Entgegenkommen sage ich ihnen allen meinen aufrichtigen Dank.

Die umfangreiche Apparatur wurde mit Hilfe der fachkundigen Mitarbeiter aus den Werkstätten des Instituts aufgebaut. Alle Mitglieder der Abteilung von Herrn Prof. Dr.I. Broser haben durch ihre alltägliche kollegiale Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit ebenfalls beigetragen. Auch hierfür bedanke ich mich sehr herzlich.

Lebenslauf

Am 1. Januar 1934 wurde ich als Sohn des Lehrers Paul Trexler und seiner Ehefrau Elfriede, geborene Müller, in Hof/Bayern geboren und auf die Namen Rudolf Clemens Friedolin getauft. Die Ehe meiner Eltern wurde geschieden. Meine Mutter heiratete später den Ingenieur Balthasar Rass, der mich adoptiert hat. Ich habe noch einen älteren Bruder. Mein Glaubensbekenntnis ist evangelisch.

Von 1940 bis 1944 habe ich die Grundschulen in Hof, Rehme und Bad Oeynhausen/Westfalen besucht, anschließend bis 1954 das neusprachliche Gymnasium am gleichen Ort. Als Folge des Krieges war das Gymnasium vom Mai 1945 bis zum Herbst 1946 geschlossen. Ostern 1954 habe ich die Reifeprüfung bestanden.

Mein Studium habe ich im Sommersemester 1954 in Göttingen begonnen. Während des 7. und 8. Semesters habe ich als Stipendiat des Austauschprogrammes Berlin-Westdeutschland an der Freien Universität in Berlin studiert. An der gleichen Universität bin ich dann mit der vollen Matrikel bis zum Ende meines Studiums im Jahre 1959 (12. Semester) geblieben. Als Gasthörer habe ich seitdem an mehreren Vorlesungen und Übungen teilgenommen, die mich besonders interessierten.

Ich habe Physik mit den Nebenfächern Chemie und Mathematik sowie Philosophie studiert. Als Werkstudent hatte ich Gelegenheit, mehrere Berufe näher kennenzulernen. Drei Stipendien ermöglichten mir Studienaufenthalte in Madrid, Uppsala und Straßburg (bei Herrn Prof Nikitine). Weitere private Reisen führten mich außerdem in fast alle europäischen Länder außerhalb des Ostblocks. Während meiner Studienzeit war ich in der Studentenvertretung tätig. Im März 1962 habe ich geheiratet.

Das Vorexamen habe ich am Schluß des fünften Semesters in Göttingen bestanden. Seit 1959 bin ich im Institut für Elektronenmikroskopie am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft unter der Leitung von Herrn Prof. E. Ruska als Doktorand beschäftigt. Meine akademischen Lehrer

waren in erster Linie in Göttingen die Herren Professoren Brockmann, Flammersfeld, Glemser, Heimpel, Hilsch, Leibfried, Leibholz, Lyra, Rellich, Stöhr, Tollmien und von Weizsäcker,sowie in Berlin die Herren Professoren Broser, Dinghas, Gollwitzer, Honerjäger, Kanthack, Lassen, Lieber, Ludwig, Päsler, Ruska, Stein und Weischedel.

Berlin 45, den 7. 7. 1964